

Я. М. ГЕЛЬФЕР

ИСТОРИЯ  
И МЕТОДОЛОГИЯ  
ТЕРМОДИНАМИКИ  
И СТАТИСТИЧЕСКОЙ  
ФИЗИКИ

Я. М. ГЕЛЬФЕР

ИСТОРИЯ  
И МЕТОДОЛОГИЯ  
ТЕРМОДИНАМИКИ  
И СТАТИСТИЧЕСКОЙ  
ФИЗИКИ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ  
И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено  
Министерством высшего и среднего  
специального образования СССР  
в качестве учебного пособия  
для студентов  
физических специальностей  
высших учебных заведений



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1981



ББК22.317  
Г32  
УДК 536.7(075)

Рецензент — проф. В. И. Григорьев (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

**Гельфер Я. М.**

Г32 История и методология термодинамики и статистической физики: Учеб. пособие.— 2-е изд., перераб. и доп.— М.: Высш. школа, 1981.— 536 с., ил.

В пер.: 1 р. 60 к.

В книге показаны возникновение и эволюция основных понятий, принципов и методов термодинамики и статистической физики, рассмотрена история становления и развития этих дисциплин как общего раздела современной теоретической физики и как метода исследования свойства вещества и излучения. Большое внимание уделено истории возникновения квантовой гипотезы и созданию квантовой статистики.

По сравнению с первым изданием (т. I — 1969 г., т. II — 1973 г.) книга при неизменной композиции сокращена в объеме, добавлен материал, отражающий новые данные науки.

*Предназначается для студентов физических специальностей вузов.*

Г 1704020000—432 31—81  
001(01)—81

ББК 22.317  
530.1

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

---

Первое издание этой книги в двух томах вышло в свет в 1969—1973 гг. С тех пор каких-либо новых работ по истории термодинамики и статистической физики в отечественной физической литературе не появлялось.

Поскольку оба тома двухтомного издания выходили с большим перерывом, то это издание имело ряд недостатков. Поэтому автор решил переиздать свой труд, подвергнув его значительной переработке, оставив в целом структуру книги, содержание и целевую установку без изменений. При этом книга заметно сократилась, что сделало возможным издание ее в одном томе.

В процессе работы над вторым изданием автор неизменно руководствовался добрыми советами и пожеланиями рецензентов первого издания книги. С чувством глубокой скорби он отдает долг памяти и благодарности проф. М. П. Вукаловичу и проф. П. С. Кудрявцеву.

Второе издание книги рецензировал проф. В. И. Григорьев, сделавший ряд полезных советов и замечаний, которые автор учел при подготовке рукописи к изданию. Автор благодарит рецензента за этот нелегкий труд.

*Автор*



---

## ВВЕДЕНИЕ

---

*Приложив немало усилий, физики мало-помалу дошли до понимания пределов применимости законов термодинамики и исследовали всевозможные области их применения; тем самым было достигнуто глубочайшее значение этих двух принципов термодинамики.*

Л. Бриллюэн

*Воспитательное значение этих двух принципов неоспоримо. Они дают прекрасный пример индуктивного метода в истории их прогрессивного развития и, по-видимому, окончательно останутся в качестве основы нашего представления о внешнем мире.*

П. Ланжевен

История науки в целом, так же как и история отдельных научных дисциплин, не только дает нам картину эволюции идей и основных принципов, лежащих в основе той или иной науки, но и играет большую роль в формировании научного мировоззрения.

Крупнейшие мыслители как прошлых эпох, так и настоящего времени хорошо понимали и понимают прогрессивную роль истории науки. Это в полной мере относится и к ученым-физикам, многие из которых наряду с оригинальными исследованиями и открытиями внесли большой вклад в развитие истории и методологии науки. Выдающийся французский физик Поль Ланжевен говорил:

*«Ничто так не способствует общему развитию и формированию сознания, как знакомство с историей творческих усилий человечества в области науки, оживающих в жизнеописаниях великих ученых прошлого и в истории эволюции идей»\*.*

В этом отношении история термодинамики и статистической физики обладает большими возможностями, поскольку термодинамика в системе наук о природе занимает особое место как по общности своих основных принципов, так и по значению в технике и технологии. Велико и воспитательное значение термодинамики, поскольку методологические и философские вопросы,

---

\* Ланжевен П. Избранные произведения. М., 1949, с. 311.

возникшие в связи с открытием и дальнейшим развитием ее принципов, не только способствовали правильному пониманию природы тепловых явлений, но и оказали большое влияние на формирование фундаментальных представлений современной физики.

Термодинамика явилась ареной острой идеологической борьбы. Пожалуй, ее началом стали в какой-то мере уже дискуссии между сторонниками теории теплорода и молекулярно-кинетической теории — ведь теория теплорода основывалась на метафизической концепции невесомых флюидов, а молекулярная теория отражала физическую реальность. В XIX в. на почве термодинамики возникли такие, по существу, идеалистические философские концепции, как механицизм и энергетизм, сторонники которых вели непримиримую борьбу против последователей атомистического мировоззрения. Следует также отметить и возникшую на заре термодинамики проблему «тепловой смерти Вселенной», которая многие годы служила аргументом в борьбе против материалистических взглядов в области космологии.

История термодинамики и статистической физики дает в руки преподавателю богатый фактический материал для развития у студентов интереса к истории науки, ее методологии, для правильного понимания ее современного состояния и перспектив дальнейшего развития. И, несомненно, эта же история является хорошим фундаментом для формирования диалектико-материалистического мировоззрения.

В настоящей работе достаточно широко рассмотрена история термодинамики, включая и ее статистическое обоснование.

При этом уделено внимание истории приложений основных принципов и методов термодинамики и статистической физики к конкретным системам, а также рассмотрены некоторые методологические и философские вопросы, возникшие на различных этапах их развития.

В основу периодизации истории термодинамики была положена логика ее внутреннего развития\*. Можно, конечно, использовать и другие принципы периодизации, но нам кажется, что указанный выше принцип позволяет более полно отразить все основные этапы ее развития. В соответствии с этим можно указать четыре основных периода в истории развития термодинамики\*\*. *Первый период*, являющийся, по существу, предысторией, начинается с момента появления первых гипотез о природе теплоты в конце XVII в. и оканчивается в середине XIX в. — ко времени открытия принципа эквивалентности теплоты и работы. Это период накопления опытных фактов и наблюдений, период создания первых теорий в области учения о теплоте. Его важнейшими достижениями явились работы, подготовившие великие открытия пер-

\* См.: Гельфер Я. М. Некоторые общие и методологические вопросы истории термодинамики. — В кн.: [8].

\*\* В первом издании книги автор выделил в качестве основных три этапа. Однако нет сомнения в том, что период создания неравновесной термодинамики можно рассматривать как четвертый этап ее развития.



вой половины XIX в.—теорию тепловых машин Сади Карно и принцип эквивалентности теплоты и работы, в которых содержались уже основные идеи принципов термодинамики.

*Второй период*—это промежуток времени между серединой XIX в. и концом 70-х годов того же века. Это время развития феноменологической термодинамики и молекулярно-кинетической теории. Рождение этих теорий было непосредственно связано с принципом эквивалентности. Этот принцип лег в основу формулировки первого начала термодинамики, а его сочетание с теорией Карно привело к формулировке второго начала. Сочетание того же принципа с корпускулярной гипотезой привело к созданию молекулярно-кинетической теории. Отметим, что феноменологическая термодинамика и эта теория в указанное время развивались обособленно друг от друга.

*Третий период*—это период синтеза феноменологических и молекулярно-кинетических представлений, который в конечном итоге привел к возникновению статистической термодинамики. Он начинается с классических работ Больцмана конца 70-х годов XIX в. Его завершением можно считать начало XX в.—время появления фундаментального труда по статистической механике Гиббса.

Бурный успех как термодинамики, так и статистической физики в решении многих задач физики, химии, технологии и других областях науки и техники привел к убеждению о логической стройности и законченности этих теорий. Подобная точка зрения высказывалась даже некоторыми ведущими исследователями в данной области. Однако эти ученые, видимо, не приняли во внимание диалектику развития науки. С начала 30-х годов наступил *четвертый период* их развития—время создания неравновесной термодинамики и статистической физики, которые составили важнейший раздел современной теоретической физики.

Эти теории своими корнями уходят в классический период развития термодинамики.

Следует также отметить большую роль квантовой теории в развитии термодинамики и статистической физики, которая им же и обязана своим происхождением.

Поскольку автор придерживается того мнения, что история науки не есть простое изложение фактов и событий, рассматриваемых последовательно в хронологическом порядке, а прежде всего должна показать логику развития науки (причем это даже более важно, чем хронология), то в данной работе уделено соответствующее внимание развитию различных концепций, теорий, борьбе мнений, т. е. всему тому, что составляет диалектику развития науки вообще.

Книга предназначена для студентов и аспирантов тех вузов, где курс термодинамики является профилирующим. Задача книги—показать истоки и развитие важнейших разделов современного естествознания. Она может быть полезной и читателям, интересующимся историей и методологией современной физики.

---

# Часть первая

## РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ПРИРОДЕ ТЕПЛОТЫ ДО ОТКРЫТИЯ ЗАКОНА СОХРАНЕНИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ. НАКОПЛЕНИЕ ОПЫТНЫХ ФАКТОВ И ФОРМИРОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ПОНЯТИЙ

---

### ГЛАВА I. ДВЕ ГИПОТЕЗЫ О ПРИРОДЕ ТЕПЛОТЫ, ИХ ИСТОКИ И РАЗВИТИЕ

#### § 1. Что такое теплота?

##### Первые опыты и наблюдения. Изобретение термометра

Со специфическим ощущением тепла и холода человек познакомился еще на заре своего существования, но только через много веков сделал первую попытку осмыслить сущность этого явления. Десятки тысяч лет тому назад человек научился искусственно получать и поддерживать огонь. Это было великим открытием, позволившим человеку начать успешную борьбу с могучими силами природы. Огромная роль огня в жизни человека была причиной того, что огонь уже с незапамятных времен играл важную роль в воззрениях человека на природу.

В античный период развития науки огонь является важнейшим элементом в натурфилософских концепциях ученых античных времен. В этот же период была подмечена и связь между теплотой и движением, о чем, например, упоминается в поэме римского поэта и философа Лукреция Кара «О природе вещей»<sup>1</sup>. Во II в. до н. э. была открыта движущая сила огня. Автор этого открытия — древнегреческий инженер Герон Александрийский, построивший на этой основе особый прибор — золипил [25].

В древности были известны также явления испарения, кипения и плавления. Однако попытки объяснить их не увенчались успехом. Следует отметить и такое наблюдение античных натурфилософов, как установление теплового равновесия между горячими и холодными телами. Это был первый шаг на пути к формированию важнейшего понятия всего учения о теплоте — понятия температуры — и изобретению прибора для ее измерения — термометра.

На протяжении огромного исторического периода, включающего средневековье и первые века нового времени, существенно новых сведений о тепловых явлениях получено не было. В различных естественнонаучных сочинениях этой эпохи встречаются высказывания о теплоте и ее проявлениях в духе античных

<sup>1</sup> См.: Лукреций. О природе вещей. М., 1933, с. 37.



натурфилософов, ничего не прибавлявшие к тому, что было известно ранее.

Не следует, однако, думать, что наблюдения и идеи античных натурфилософов никак не повлияли на последующее развитие учения о теплоте. В учениях многих средневековых философов они занимают далеко не последнее место. Это, в частности, относится к учению о четырех стихиях, где теплоте и холоду отводилась важная роль, как об этом говорилось выше. Как в античной, так и в средневековой физике теплоте и холоду приписывалась роль основных движущих начал, производящих отталкивание и притяжение, расширение и сжатие. В той или иной форме эти идеи мы находим в физических теориях XVIII—начала XIX вв. Представление о теплоте и холоде как причинах притяжения и отталкивания, особенно развиваемое Аристотелем и его учениками, было положено в основу учения средневековых схоластов об отталкивании противоположностей.

Первые шаги в экспериментальном изучении тепловых явлений относятся к концу XVI—началу XVII вв. Они связаны с изобретением и усовершенствованием первого измерительного теплового прибора — термометра. Именно это изобретение можно рассматривать как начало развития термодинамики, ибо, по выражению Бекера, *«понятие температуры господствует над всем учением о теплоте»*<sup>2</sup>. Что касается самого термометра, то вполне можно согласиться с Мейер, охарактеризовавшей его как *«могущественный инструмент в титанической борьбе между истиной и заблуждением»* [75, S. 11].

Истории термометра посвящена довольно обширная литература. Поэтому мы остановимся только на некоторых основных моментах<sup>3</sup>.

Трудно сейчас с достоверностью сказать, кому первому пришла в голову замечательная идея использовать известное еще Герону Александрийскому и Филону из Византии свойство воздуха расширяться при нагревании для устройства измерительного прибора, показывавшего «градус» тепла нагретого тела. В историко-физической литературе это изобретение связывают обычно с именами двух ученых — итальянца Галилео Галилея и голландца Корнелия Дреббеля. В 1592 г. Галилей впервые во время своих лекций демонстрировал прибор, который можно считать прообразом термометра. Прибор этот состоял из стеклянной трубки, верхний конец которой заканчивался шариком. Шарик слегка нагревался (например, от тепла руки), а затем трубка открытым концом помещалась в сосуд с водой. При охлаждении шарика вода поднималась по трубке и устанавливалась выше уровня воды, в

<sup>2</sup> Becker R. Theorie der Wärme. Berlin — Göttingen, 1955, S. 7.

<sup>3</sup> См.: Burckhardt F. Die Erfindung des Thermometres und seine Gestaltung im XVII Jahrhundert. Basel, 1867.

См. также: Wohlwill E. Zur Geschichte der Erfindung und Verbreitung des Thermometres (Ann. der Physik und Chemie, 1865, Bd. 200, S. 157).

сосуде. При нагревании шарика воздух в трубке расширялся и уровень воды в ней опускался. Таким образом, по положению уровня воды в трубке, по крайней мере качественно, можно было судить об изменении температуры тела (рис. 1).

Таким образом, Галилея можно считать первым ученым, не только высказавшим мысль о том, что изменение температуры тела тесно связано с изменением его физических свойств (в данном случае объема), но и практически реализовавшим ее в форме прибора — термоскопа. Значительно позже эта мысль Галилея, осознанная во всей своей широте, оказала огромное влияние на развитие не только термометрии, но и других разделов учения о теплоте. Термоскоп Галилея был впервые описан английским философом Ф. Бэконом в 1620 г.<sup>4</sup> Изготовленные собственноручно великим итальянцем термоскопы хранятся в настоящее время в музеях Флоренции и Падуи.

Что касается изобретения Дреббеля, то, по свидетельству некоторых авторов, писавших об истории термометрии, свой прибор он сконструировал независимо от Галилея в 1604 г. и описал его в труде «Краткий трактат о природе элементов» [51, S. 27—30]. Прибор Дреббеля представлял, по существу, также термоскоп несколько иной конструкции (рис. 2).

Следует отметить, что некоторые ученые ставят под сомнение факт существования термоскопа Дреббеля, называя его мифом

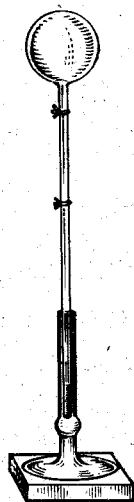


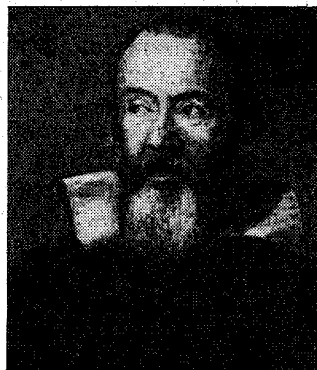
Рис. 1. Термоскоп Галилея

---

*Галилей Галилео*  
(1564—1642)

Итальянский физик, механик и астроном. Родился в Пизе. В 1581 г. поступил в Пизанский университет, где изучал медицину. С 1586 г. продолжил образование во Флоренции, где изучал математику. С 1589 г. преподавал математику в Пизе, с 1592 г. — в Падуе. С 1611 г. жил в Риме, где занимался главным образом разработкой и пропагандой гелиоцентрической системы мира, обоснование которой он начал еще в Падуанский период жизни. Был членом Академии деи Линчен.

В предыстории термодинамики остался как изобретатель термоскопа, предшественника современного термометра.





[52]. Однако вряд ли следует считать мифом изобретение голландского ученого, о котором упоминают все авторы трудов по ранней истории термометрии [51, S. 29]. О термоскопе Дреббеля писал и ученик Галилея Сагрето в одном из писем к своему великому учителю [51, S. 32]:

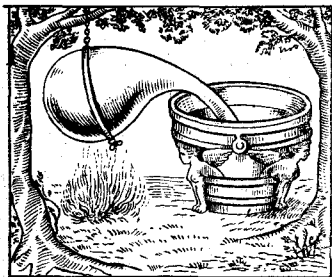


Рис. 2. Термоскоп Дреббеля

Первое применение термоскоп нашел в медицине для измерения температуры тела больных. Этому применению он обязан современнику Галилея профессору медицины Падуанского университета Санкториусу (рис. 3).

Французский физик Жан Рей, перевернув термоскоп Галилея, впервые получил примитивный жидкостный термометр.

Описанный выше термоскоп был прибором весьма несовершенным — он не имел шкалы и на его показания существенно влияло изменение атмосферного давления. Превращение термоскопа в термометр произошло позже и связано с исследованиями «Академии опыта», учрежденной во Флоренции в 1657 г. Однако кое-какие усовершенствования термоскопа были сделаны еще до этого времени. Так, в 1636 г. Каспар Энс опубликовал сочинение «Математический чудотворец», в котором, в частности, говорится «О термометре, или Дреббелевом инструменте, посредством которого исследуется градус тепла и холода, находящегося в воздухе». Здесь описана одна из первых температурных шкал, разделенная на восемь частей (градусов). В этом же сочинении впервые в научной литературе встречается слово «термометр».

В состав «Академии опыта» (Acad. del Chimento) входили первоклассные ученые XVII в., такие, как В. Вивiani, Д. Борелли, Д. Кассини, К. Ренальдини и др. Это обстоятельство обусловило высокий научный уровень выполненных там исследований, главным образом экспериментальных<sup>5</sup>. Флорентийские академики первые изготовили термометр, отличавшийся от термоскопа тем, что из трубки удалялся воздух и верхний ее конец либо заливался сургучом, либо запаивался. Таким образом, давление атмосферы уже не сказывалось на его показаниях. Кроме того, подкрашенную воду они заменили спиртом. Последнее необходимо было

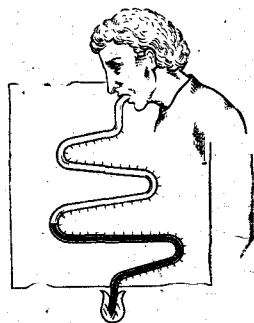


Рис. 3. Медицинский термометр Санкториуса

<sup>4</sup> См.: Бэкон Ф. Новый органон. М., 1938, с. 252.

<sup>5</sup> Подробное описание опытов флорентийских академиков дано голландским физиком П. Мушенбреком в 1731 г. Содержание этого труда см. в [52]. Англ. пер.: Experiments of Academy del Chimento, translated by Waller. London, 1684.

потому, что трубки лопались, когда вода в них замерзала. Но и с такими усовершенствованиями прибор флорентийских академиков не был в полном смысле термометром, так как шкала у него была совершенно произвольна, постоянные точки отсутствовали или же выбирались также произвольно, например по максимально холодному дню зимой или жаркому — летом во Флоренции. Ясно, что такие приборы невозможно было сравнивать между собой. Однако несмотря на это, с помощью своего прибора флорентийские академики открыли ряд важных явлений; в том числе постоянство точки таяния льда, разницу в расширении стекла и термометрической жидкости, тепловое излучение от раскаленных тел и др. Некоторые успехи, достигнутые в «Академии опыта» при изучении тепловых явлений, стимулировали попытки ученых устранить основной недостаток термометра — произвольное построение его шкалы. Они хорошо понимали, что, устранив этот недостаток, можно получить прибор, открывавший большие возможности количественного изучения тепловых явлений.

Первые попытки усовершенствования термометра были связаны с установлением постоянных точек шкалы. В течение XVII в. различными учеными были предложены разнообразные варианты этих точек. Так, О. Герике предложил принять за одну из них среднюю температуру во время первых заморозков. Однако произвольный характер такого выбора был совершенно очевиден. Э. Галлей, Х. Гюйгенс, некоторые другие ученые, которым было известно постоянство точек замерзания и кипения воды, предложили их в качестве постоянных точек термометра. Гюйгенс в 1655 г. обратил внимание, что удобно в качестве постоянной точки термометра взять точку кипения воды: «Тогда не будет не-

---

Цельсий Андерс  
(1701—1744)

Шведский астроном и физик. Родился в Упсале. С 1730 г. профессор Упсальского университета, а с 1740 г. директор обсерватории там же. Автор большого числа работ по астрономии и физике. В предыстории термодинамики остался как автор стогоградусной температурной шкалы («шкала Цельсия»).



«обходимости посылать термометры из одного места в другое, чтобы сравнить наблюдаемую степень теплоты»<sup>6</sup>, — писал он по этому поводу. Аналогичное предложение позже (1693) было сделано и Ренальдини. Были и другие предложения [75, S. 36], но начиная с конца XVII — начала XVIII вв. все чаще при конструировании термометров в качестве постоянных точек берутся точки замерзания и кипения воды или же одна из них.

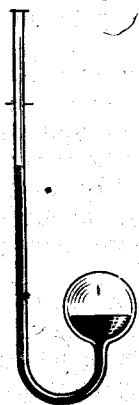


Рис. 4. Термометр Амонтона

Не менее важным вопросом усовершенствования термометров был и вопрос о выборе температурной шкалы. Первые шкалы были построены на основе «градусной теории лекарств». В качестве примера можно привести термометр, изготовленный И. Ньютоном, который был применен им при изучении процесса охлаждения тел. В 1701 г. в «Philosophical Transactions» была опубликована великим ученым небольшая заметка под названием «О шкале степеней теплоты и холода», к которой мы еще вернемся. Здесь он говорит о термометре, в котором термометрической жидкостью является льняное масло, а «степени теплоты» отсчитываются «от той теплоты, при которой вода начинает от мороза затвердевать, т. е. от низшей степени теплоты, иначе — от обшей границы между теплом и холодом, принимая, что теплота человеческого тела равна 12 частям»<sup>7</sup>. Из каких соображений Ньютон выбрал для «теплоты человеческого тела» 12 частей (верхнюю точку температурной шкалы; нижняя соответствовала точке замерзания воды), станет ясно, если вспомнить, что, согласно «градусной теории лекарств», каждое качество (в данном случае тепло) имеет четыре «градуса» и что, в свою очередь, каждый «градус» имеет еще три деления. Таким образом, число 12 не случайно выбрано Ньютоном, а говорит о его знакомстве с медицинскими трактатами античности и средневековья.

Заметка Ньютона была прокомментирована французским физиком Г. Амонтоном в мемуарах Парижской Академии наук в 1703 г., который в своих примечаниях описал опыты по определению температур в различных точках неравномерно нагретого железного бруска (эти опыты были близки к исследованиям Ньютона). Свои опыты Амонтон производил с изобретенным им воздушным термометром, у которого постоянными точками являлись температура кипения воды и «та значительная степень холода, при которой воздух теряет всю свою упругость» (т. е., по существу, абсолютный нуль температур) (рис. 4).

<sup>6</sup> Даннеман Ф. История естествознания. М., 1935, т. II, с. 79.

<sup>7</sup> Выдержки из этой работы Ньютона приведены в комментариях акад. Н. А. Крылова к «Математическим началам натуральной философии» [24].

Первый существенный шаг в направлении получения согласованных по своим показаниям термометров был сделан Д. Фаренгейтом в 1724 г., который предложил в качестве постоянных точек термометра взять температуру смеси воды и льда с нащатырем и температуру человеческого тела (рис. 5). Первую точку на шкале он обозначал числом 32, а вторую — числом 92. Позже, в качестве второй точки Фаренгейт предложил температуру кипения воды, обозначив ее числом 212. Современные постоянные точки термометра — температуры таящего льда и кипящей воды — были введены французским ученым Р. Реомюром в 1730 г. Первая точка обозначалась 0, вторая — числом 80. Последнее число было выбрано потому, что по наблюдениям Реомюра, термометрическая жидкость при нагревании в пределах постоянных точек расширялась на 80/1000 своего первоначального объема. Первые термометры Реомюр, так же как и Фаренгейт, наполнял спиртом, а затем стал применять ртуть. Эти ртутные термометры получили широкое распространение. Современный термометр предложен шведским физиком А. Цельсием в 1742 г., причем первоначально точка таяния льда обозначалась числом 100, а кипения — 0. В 1750 г. было введено обратное обозначение, сохранившееся до наших дней<sup>8</sup>.

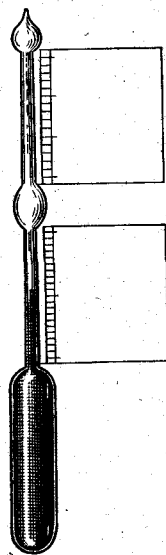


Рис. 5. Термометр Фаренгейта

В России в первой половине XVIII в. широкое распространение получили ртутные термометры, изготовленные петербургским академиком Делилем. Длина их была 90 см, а шкала разделена на 150 делений. Этими термометрами широко пользовались русские ученые, в том числе Ломоносов и Рихман. Хотя термометры Делиля и были сравнимы между собой, но из-за больших размеров они были неудобны в употреблении и поэтому в дальнейшем вытеснены более удобными термометрами Реомюра.

Изготовление надежного, чувствительного и точного термометра способствовало значительному прогрессу в изучении тепловых явлений. С его помощью стало возможным четкое разграничение двух фундаментальных понятий теории теплоты — температуры и количества теплоты, в отношении которых в XVII и XVIII вв. царил полная путаница и неразбериха. «В истории науки, потребовалось чрезвычайно много времени для того, чтобы оба эти понятия были разделены, но когда это разделение было произведено, оно вызвало быстрый прогресс науки»<sup>9</sup>.

<sup>8</sup> Подробнее о работах Фаренгейта, Реомюра и Цельсия см.: Даннеман Ф. История естествознания, т. III, с. 47. См. также немецкий перевод трудов по термометрии этих ученых в серии Oswald's Klassiker (1894, N 57): Fahrenheit, Celsius, Reomür — Abhandlungen über Thermometrie.

## Две гипотезы о природе теплоты: теплота как род движения и теплота как вещество

Экспериментальные исследования тепловых явлений, успешно начатые после изобретения и усовершенствования термометра, не могли не привести естествоиспытателей к вопросу о природе теплоты. И действительно, уже в ряде философских и естественно-научных трудов XVII—XVIII вв. мы находим попытки ответить на вопрос, что такое теплота. Ученые этой эпохи различно толковали природу теплоты, но уже в конце XVII в. четко наметились две антагонистические концепции. Согласно одной из них, теплота трактовалась как род внутреннего движения частичек тела — корпускул, другая же концепция опиралась на представление о теплоте как особом роде вещества — тепловом флюиде. В дальнейшем мы будем называть эти концепции соответственно корпускулярной и вещественной гипотезами.

Следует отметить, что в некоторых историко-физических работах высказывалась мысль о том, что указанные гипотезы возникли не случайно, что они в определенной мере отражали философские тенденции в период становления и развития физики, а именно: корпускулярная гипотеза отражала материалистическую линию развития физической науки, в то время как вещественная гипотеза своими корнями уходила к средневековым схоластам, к алхимии и мистике и отражала идеалистическую линию развития науки, в частности физики. Однако будет неверно сводить обе гипотезы и их соперничество только к отражению в физике борьбы материалистических концепций с идеалистическими. Обе гипотезы возникли в тот период, когда общий уровень науки был еще очень низок. Теоретическое естествознание, по сути дела, находилось еще в начальной стадии своего развития, и это обстоятельство не позволяло проникать глубоко в существо рассматриваемых вопросов. Это относится и к тепловым явлениям. Как корпускулярная гипотеза, так и теория теплорода, являясь метафизическими, тем не менее содержали рациональное зерно, на что обратил внимание еще Ф. Энгельс, когда сравнивал теорию теплорода с кинетической теорией теплоты: «Гегелевская диалектика так относится к рациональной диалектике, как теория теплорода — к механической теории теплоты, как флогистонная теория — к теории Лавуазье» [1, с. 32].

Рассмотрим истоки и развитие обеих гипотез. Уже говорилось о том, что античные натурфилософы связывали природу теплоты с движением. К этому же античному периоду восходит и атомистика. Таким образом, есть основания полагать, что корпускулярная гипотеза своими корнями, с одной стороны, связана с эмпирическими наблюдениями о связи теплоты и движения, а с другой — с учением античных атомистов. В отчетливой форме синтез

<sup>9</sup> Эйнштейн А., Инфельд Л. Эволюция физики. М., 1966, с. 55.



этих представлений мы встречаем только в XVII в., хотя отдельные высказывания в таком духе можно найти и несколько раньше, например в трудах Д. Кардано.

Среди ученых, разделявших взгляды на теплоту как род движения частичек тела, мы находим многих выдающихся представителей науки XVII—XVIII вв.: Р. Декарта, Р. Бойля, Р. Гука, И. и Д. Бернулли, М. В. Ломоносова и др.

Одним из первых корпускулярную гипотезу развивал Р. Гук (работавший в то время ассистентом у Бойля), которого современники считали весьма знающим и способным исследователем. Более того, считалось, что Гук своими знаниями превосходил даже Бойля. Это дало повод ряду исследователей — историкам науки считать, что некоторые открытия последнего в действительности были подсказаны Гуком. Так, Райнов пишет, «*Знаменитый закон Бойля, как справедливо догадываются теперь некоторые исследователи, получил точное оформление под руководством Гука, который в математике и в ее применениях к физике далеко превосходил своего учителя и патрона*»<sup>10</sup>.

Свои взгляды на природу теплоты Гук излагает в многочисленных так называемых кутлеровских лекциях (названных так по имени богатого мецената Кутлера, представившего в распоряжение Лондонского Королевского общества специальный фонд для чтения публичных лекций) и более детально — в своем основном фундаментальном труде «Микрография». Приведем некоторые высказывания Гука из этой работы, опубликованной в Лондоне в 1665 г.

*«Частицы всех тел, независимо от их твердости, совершают колебательные движения, доказательством чего, на мой взгляд, является тот факт, что все тела обладают известным количеством тепла и что еще никогда не наблюдали абсолютно холодного тела»* [76, р. 263].

*«Теплота есть не что иное, как быстрое и сильное колебание частиц тела. Если эти частицы настолько отделены друг от друга, что легко движутся по всем направлениям, то тело становится жидким»* [72, р. 205].

Мы видим, таким образом, что в трудах Гука имелся схематизированный, но принципиально верный взгляд на теплоту как род движения частичек тел.

Аналогичные взгляды на природу теплоты высказывали Ньютон [39] и Гюйгенс [17]. Оба исследователя рассматривали теплоту как результат колебательного движения частичек тел, подтверждение чему они видели во взаимосвязи тепловых и световых явлений. Вспомним, что эти ученые занимались оптическими проблемами, в частности вопросом природы света.

Кроме физиков также некоторые философы высказывали свою точку зрения на теплоту, рассматривая ее как род движения. Так, Т. Гоббс в «Элементах философии» (1655) писал, что *«теплота и свет представляют простейшие движения частичек среды»* [14].

---

<sup>10</sup> В сб.: «Научное наследство». Естественнонаучная серия. М., 1948, т. 1, с. 656. Там же см. биографию Гука.

Д. Локк в своем произведении «Элементы естественной философии», написанном около 1698 г. (опубликовано в 1720 г.), писал о теплоте следующее:

*«Тепло представляет собой очень быстрое возбуждение неощутимых частей предмета, вызывающее у нас ощущение, из-за которого мы называем предмет горячим; таким образом, то, что мы ощущаем как тепло, в самом деле является лишь движением. Об этом говорит образование тепла; так, например, мы видим, что если потереть металлический гвоздь о доску, то он сделается очень горячим... С другой стороны, максимальная степень холода означает прекращение движения неосязаемых частиц...»*

*Тела называются горячими и холодными в зависимости от состояния той части нашего тела, к которой они прикасаются; так что то, что одной частью ощущается как горячее, кажется холодным другой; более того, если человек обеими руками прикасается к одному и тому же предмету, то одной руке он покажется горячим, а другой — холодным, потому что движение неощутимых частиц в одной из них будет быстрее, чем движение в другой» [27, т. 2, с. 488].*

Обращают на себя внимание в приведенной цитате два момента: утверждение о существовании «максимальной степени холода», которой будет соответствовать состояние с полным покоем «неосязаемых частиц». Это одно из наиболее ранних упоминаний о необходимости существования абсолютного нуля температур и первая попытка обоснования его существования на основе корпускулярной гипотезы теплоты. В более развитой форме мы встретим подобное высказывание спустя 50 лет в трудах М. В. Ломоносова.

Второй момент связан с тепловыми ощущениями. Дело в том, что уже во времена Локка весьма распространенной точкой зрения было утверждение об ошибочности тепловых ощущений человека. В качестве подтверждения говорили, например, о том, что в одном и том же сосуде с водой обе руки температуру воды



Бойль Роберт  
(1627—1691)

Английский физик и химик. Родился в Лисморе (Ирландия). Образование получил во Франции и Италии. С 1654 г. поселился в Оксфорде и всецело посвятил себя науке. С 1680 по 1691 г. президент Королевского общества.

Бойлю принадлежит много работ в области физики и химии. В историю термодинамики вошел как один из авторов газового «закона Бойля — Мариотта», а также как автор многочисленных исследований в области тепловых явлений и газов.

ощущают по-разному. На этот факт указывал еще раньше Ф. Бэкон (1660) <sup>11</sup>.

Локк в общем правильно представлял себе природу теплового равновесия, пытаясь объяснить его с точки зрения корпускулярных представлений [27, т. 1, с. 159].

По-видимому, английский ученый Дж. Блэк был первым, кто обратил внимание на общий характер термического равновесия. В своих лекциях, прочитанных во второй половине XVIII в., он говорил:

*«Все тела, находящиеся в сообщении друг с другом в одинаковых внешних условиях, приобретают одну и ту же температуру, которую указывает термометр. Все тела будут иметь температуру окружающей среды»* [64, р. 77].

У Ф. Бэкона и Р. Декарта учение о теплоте развивается как составная часть их философских и естественнонаучных концепций. При этом они трактуют теплоту как особый вид движения частиц тел [10].

Выдающийся английский физик Р. Бойль пришел к своим взглядам на природу теплоты в результате опытного изучения различных физических явлений, связанных с тепловыми процессами. Ко времени его занятий экспериментальной физикой уже были изобретены простейшие приборы. (термометр, барометр, гигрометр, воздушный насос), с помощью которых ученые открыли некоторые новые факты из области тепловых явлений. Так были открыты расширение воды при замерзании, влияние атмосферного давления на точку кипения воды и некоторые другие явления.

В 1643 г. Э. Торричелли открыл существование атмосферного давления. Это открытие вызвало большой резонанс в научном мире и широко обсуждалось среди ученых Европы.

После того как в Англии стало известно об изобретении Герике воздушного насоса и опытах, проведенных с ним, этим изобретением сразу же заинтересовался Бойль. Он построил более усовершенствованный насос — *«большую пневматическую машину»* (1659), о которой Б. Паскаль писал:

*«Бойль, пользуясь машиной, изобретенной в Магдебурге, значительно усовершенствовал ее и нашел способ производить пустоту в большом стеклянном сосуде, имеющем сверху большое отверстие, через которое можно было помещать в сосуд что угодно и наблюдать через стекло, что происходит в пустоте»* [26, с. 162].

С помощью своей машины (рис. 6) Бойль смог получить давление в 25 мм рт. ст., что само по себе уже было значительным достижением науки XVII в. Он провел также целую серию опытов, подробно описав их в сочинении *«Новые физико-механические опыты, касающиеся упругости воздуха, и их эффекты, сделанные главным образом с помощью новой пневматической машины»* (1660) [65, v. I].

<sup>11</sup> См.: Бэкон Ф. Новый органон. М., 1938, с. 130.

Здесь он описывает свои наблюдения зависимости точки кипения воды от изменения давления, образование теплоты при трении двух тел, возникновение огромных сил при расширении воды в процессе ее замерзания, опыты с охлаждающими смесями и др.

Весьма красочно описывает период, связанный с открытиями

Герике и Бойля, А. Г. Столетов в своей работе «Очерк развития наших сведений о газах»:

«Целый мир невиданных явлений открылся с изобретением Герике и взволновал ученую Европу. На имперском сейме 1654 г. в Регенсбурге Герике показал многочисленной публике свои грандиозные опыты: опыт с полушариями, которых не могли разжать 16 лошадей; опыт с цилиндром, в котором поршень, по устранении под ним воздуха, не мог быть поднят усилиями более 20 человек и пр....

Спор о пустоте казался окончательно решенным; пустота осуществила, связующая цепь природы может быть расторгнута. Снаряд Герике позволял самыми различными способами исследовать безвоздушное пространство и убедиться в справедливости итальянской теории. Последние приверженцы Аристотеля еще силились утверждать, что «ни ангел, ни демон не могут произвести пустоты», что «самое небо спустилось бы, чтобы ее наполнить», но лагерь уверовавших в пустоту становился все сильнее и сильнее... В этих опытах непосредственная причина явлений — уже не вес атмосферы, а упругость воздуха, раз ею сжатого. Герике ясно осознает эту силу упругости; еще яснее выражается о ней англичанин Роберт Бойль»<sup>12</sup>.

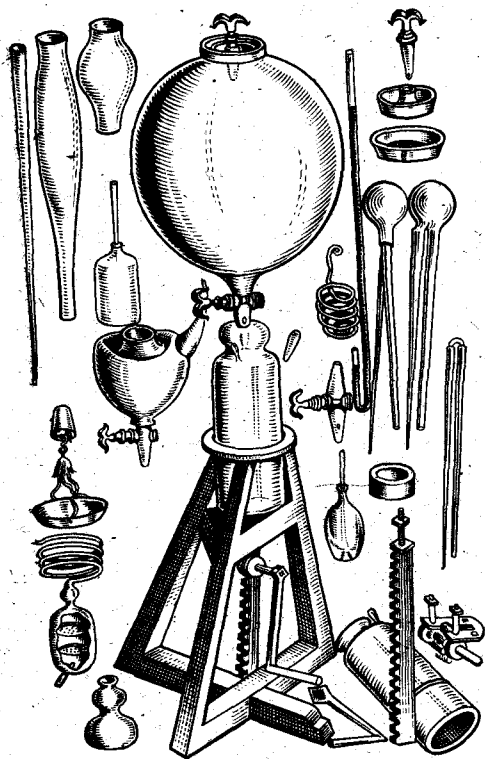


Рис. 6. Воздушный насос Бойля и приборы к нему

Очень важными в истории физики газов явились те эксперименты Бойля, в которых исследовалась зависимость между объемом газа и его давлением. Для этой цели он изготовил специальные трубки, изображенные на рис. 7. Записывая полученные данные в таблицу [26, с. 167], Бойль первоначально не обратил внимания на характер этой зависимости. По его словам это сделал его ученик Ричард Тоунлей: числа, выражающие объемы сжимаемого воздуха, находились в обратно пропорциональной зависимости от чисел, выражающих соответствующие давления. Так был

<sup>12</sup> Столетов А. Г. Собрание сочинений. М.—Л., 1941, т. II, с. 109.

открыт около 1660 г. первый газовый закон, сформулированный Бойлем следующим образом: *давления и объемы находятся в обратном отношении*. Этот закон сыграл в дальнейшем большую роль в развитии молекулярных представлений. Независимо от Бойля подобная зависимость между объемом газа и его давлением была обнаружена в 1676 г. французским аббатом Э. Мариоттом<sup>13</sup>.

Уже сам Бойль выразил некоторые сомнения в точности этого закона. Поэтому в последующие годы появилось много исследований, авторы которых пытались выяснить границы его действия и условия, при которых он выполняется. Однако только в 40-х годах XIX в. появились первые указания на возможные отклонения от закона Бойля — Мариотта. Это было сделано в исключительно точных по тому времени опытах, поставленных замечательным французским экспериментатором В. Реньо.

Исследования Бойля, его химические и физические наблюдения привели его к воззрению на теплоту как на особую форму движения частичек тела. Бойль и ранее придерживался такой точки зрения, но теперь он окончательно утвердился в ее достоверности. В одной из его работ (1665) «Новые эксперименты и наблюдения, касающиеся тепла и холода» [65, v. II] он описывает множество экспериментов в области тепловых явлений, которые, по его мнению, убедительно показывают, что теплота не может быть некоей материальной субстанцией, а только движением. Здесь и опыты с охлаждающими смесями, наблюдения над свойствами замерзающей воды, явления теплового расширения и многие другие.

Через десять лет, в 1685 г., Бойль публикует сочинение «Механическое происхождение качеств» [65, v. III], которое открывается главой «О теплоте и холоде». Здесь уже последовательно проводится взгляд на теплоту как форму движения частичек тел. Он прямо говорит, что *«сущность теплоты состоит во внутреннем движении частичек тела»*, и этот вывод обосновывает экспериментально. Так, одним из убедительных фактов в пользу своей точки зрения Бойль считает нагрев куска железа при частых ударах по нему молотком. Здесь теплота образуется потому, что удары *«приводят частички железа в движение, и железо, будучи ранее холодным, нагревается благодаря этому движению частиц»*. Предполагаемые свойства этого внутреннего движения частиц Бойль рассматривает (1685) в специальном сочинении «Слабые и нечувствительные движения» [65, v. IV]. Последние две работы Бойля являются первыми, наиболее ранними попытками изло-

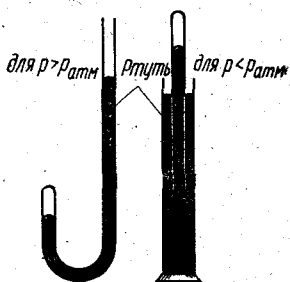


Рис. 7. Приборы Бойля для определения давления воздуха

<sup>13</sup> См.: Mariotte E. De la nature de l'air (E. Mariotte. Oeuvre. Leiden, 1717, v. I).

жить основные представления корпускулярной теории теплоты в ее еще примитивной форме.

Взгляды на природу теплоты Бэкона, Декарта и Бойля являются в какой-то мере типичными для немногочисленной группы ученых XVII в. — сторонников корпускулярной гипотезы. Эта гипотеза не только возрождала атомистические идеи античного мира, но качественно изменяла и само представление об атоме. Если для античных натурфилософов атом представлял собой отвлеченное понятие, обозначающее предел познания материи, то у названных ученых атомистика приобретает несколько иную форму. Они рассматривают не однородные, бескачественные атомы, а приписывают им различные свойства, форму, наделяют крючочками для сцеплений и т. п. Для объяснения упругих свойств воздуха Бойль даже переносит свойство упругости на сами атомы. В упоминавшихся выше «Новых экспериментах» он пишет:

*«Воздух состоит... из таких частиц, которые, будучи согнуты или сжаты либо весом окружающей атмосферы, либо каким-нибудь другим телом, сопротивляются сжатию и по возможности стремятся освободиться от давления».*

Бэкон и Декарт были первыми представителями науки нового времени, объявившими борьбу схоластическим представлениям о «стихиях» и «тайных силах». Особенно непримиримым к учению схоластов был Декарт. Именно он положил начало длительной борьбе против метафизической концепции «невесомых флюидов», которая, по существу, являлась несколько видоизмененным вариантом средневекового схоластического учения о «скрытых качествах и субстанциональных формах» и получила широкое распространение в XVIII в.

Одним из таких «флюидов» являлось и гипотетическое начало теплоты — теплород, некая материальная субстанция, существованием которой сторонники этой концепции пытались объяснить наблюдаемые тепловые явления.

Первое систематическое изложение взглядов сторонников теории теплорода (свойства которого полагали аналогичными свойствам гипотетического начала огня — флогистона) мы находим в сочинении немецкого физика и философа Христиана Вольфа «Физические эксперименты, или всевозможные полезные опыты, которыми прокладывается путь к точному познанию природы и искусства», изданном в 1721 г. в Галле. В этом обширном произведении Вольф не только рассматривает чисто физические вопросы, но излагает также и свое философское кредо, в существенных пунктах близкое к философской концепции Лейбница. Книга Вольфа была широко известна на Западе и пользовалась популярностью в ученых кругах. В сокращенном виде она вошла в сочинение его ученика Л. Тюминга «Основания вольфианской философии», написанное специально для петербургских академиков и изданное в 1725 г.

С этого издания М. В. Ломоносов перевел на русский язык (1746) шестой раздел под названием «Вольфианская экспериментальная физика», содержащий основы физического мировоз-



зрения Вольфа. Это был первый учебник физики в России. Впервые в русском ученом языке появились наименования теплофизических приборов — термометр, барометр, гигрометр, а также научных терминов — атмосфера, упругость и др.

Вольф в своем сочинении весьма пространно говорит о свойствах и природе теплоты, которую он рассматривает как особое вещество, могущее при известных условиях переходить от одного тела к другому. Вольф не только теплоту рассматривал как флюид. С этой же метафизической позиции он подходил и к электрическим и магнитным явлениям. Физические взгляды Вольфа являются следствием его общей философской концепции, идеалистической в своей основе.

В защиту теории теплорода Вольф приводил ряд аргументов: расширение тел при нагревании, выделение теплоты при трении, действие охлаждающих смесей. Известны были и другие опытные факты в области тепловых явлений, которые сторонники теории теплорода истолковывали в соответствии со своими взглядами. Некоторые разногласия возникли, например, по вопросу, имеет теплород вес или не имеет. Дело в том, что во время своих опытов по прокаливанию металлов Бойль нашел, что в результате прокаливания они несколько увеличиваются в весе. Для объяснения этого факта необходимо было допустить, что теплород весом. Но подобное предложение находилось в противоречии с другими фактами. Поэтому некоторые ученые склонны были считать, что увеличение веса металла при нагревании является следствием того, что в них входит весомый теплород, а следствием иных причин, например того, что в поры металлов при их нагревании входят «сернистые части огня». В дальнейшем спор был решен в пользу невесомости теплорода.

Следует упомянуть еще об одном важном факте, являвшемся, по мнению последователей теории теплорода, убедительным аргументом в ее пользу. Речь идет о явлении теплового излучения, открытого в «Академии опыта». Еще в древности было известно, что с помощью вогнутых зеркал можно «концентрировать» солнечную теплоту. В некоторых средневековых трактатах упоминается о возможности с помощью таких же зеркал отражать и «холодные лучи». Флорентийские академики специально поставленными опытами наглядно подтвердили эту возможность. Они помещали большой кусок льда на значительном расстоянии от вогнутого зеркала, в фокусе которого помещался термоскоп. Другой, контрольный, термоскоп фиксировал температуру окружающей среды. Термоскоп, находящийся в фокусе зеркала, показывал значительно меньшую температуру. Уровень жидкости в этом термоскопе вновь повышался, когда между ним и зеркалом помещался экран. Это показывало, что охлаждение не было вызвано непосредственным действием льда, а только «холодными лучами», которые были сфокусированы зеркалом. Аналогичным путем флорентийские академики изучали и тепловое излучение нагретых тел. Результаты опытов объяснялись просто

концентрацией теплорода, переносимого лучами от нагретого тела к зеркалу.

Вещественная теория теплоты приводила к выводу, что теплота не может ни возникать, ни уничтожаться, а только перераспределяется между телами. Исследования, ставившие своей целью выяснение характера перераспределения тепла между нагретыми телами, находящимися в тепловом контакте друг с другом, стали появляться в 20—30-х годах XVIII в. Эти исследования положили начало формированию важнейшего термодинамического понятия теплоемкости тела, а также разграничению понятий о температуре и количестве теплоты.

## § 2. Формирование основных понятий

### Понятия температуры, количества теплоты и теплоемкости. Исследования Рихмана

В первой половине XVIII в. различий между понятиями «температура» и «количество теплоты» не существовало. Правда, Амонтон в одной из своих работ высказал мнение, что термометр измеряет не количество теплоты, а «степень нагрева тела»<sup>14</sup>. Однако это замечание на фоне состояния науки того времени осталось незамеченным. Латинское слово «calor», имевшее широкое распространение, употреблялось в двух смыслах: и как температура, и как количество теплоты. Обороты речи вроде «тело потеряло столько-то градусов теплоты» были обычными в научных трактатах той эпохи. Всеобщим убеждением было то, что с помощью термометров измеряется количество теплоты тела.

Калориметрические исследования, начало которым было положено в это время, значительно способствовали укреплению представления о теплоте как веществе, поскольку при смешении различно нагретых жидкостей, а также льда и воды всегда наблюдалось выполнение основного положения вещественной теории — количество теплоты оставалось во всех случаях неизменным. Именно это положение и явилось краеугольным камнем всей калориметрии.

Наиболее ранние исследования, которые можно считать калориметрическими [80], связаны с именами Г. Бургаве и Фаренгейта. Так, последний изучал «теплоту» смеси горячей и холодной воды. При этом он нашел, что если взять горячую и холодную воду в равных объемах, то «теплота» смеси будет равна средней арифметической «теплот» горячей и холодной воды. В других опытах Фаренгейт определял «теплоту» смеси различно нагретых воды и ртути. Оказалось, что если температура («теплота») воды выше «теплоты» ртути, то температура («теплота»)

<sup>14</sup> Gerland E. *Über Amontons und Lambert's Verdienste um die Thermometrie.* Zeitschrift für Instrumentenkunde, 1888, Bd. 8, S. 319.

смеси выше средней арифметической, в противном случае «теплота» смеси оказывалась ниже среднеарифметической «теплоты». Объемы воды и ртути были одинаковы.

Говоря об этих опытах в своих «Элементах химии» (1732), Бургаве сообщает, что подобные опыты производил и он сам, получив такие же результаты. На основании этих опытов Бургаве приходит к заключению, что в равных объемах различных тел должно содержаться одинаковое количество тепла, поскольку термометр, приложенный к телам, в конце концов показывает одну и ту же «теплоту». Любопытно, что наряду с этим Бургаве утверждал, что с помощью термометра можно определить отношение количеств теплоты в двух телах.

Тот метод, который позже получил наименование в калориметрии «метода смешения», был впервые применен английским математиком Бруком Тэйлором в 1723 г. и позже усовершенствован Г. Рихманом, о чем будет сказано дальше. Тэйлор, так же как и его современники, не различал еще понятий температуры и количества теплоты.

Несколько иной метод калориметрических исследований применял английский врач Дж. Мартин. Свой метод он назвал «методом постоянной подачи теплоты» (the method of constant heat supply) [80, p. 27]. Этот метод был также применен Рихманом при изучении скорости нагрева и охлаждения тел. Сам Мартин нашел в 1740 г., что у равных объемов ртути и воды температура ртути при охлаждении понижается быстрее в два раза по сравнению с температурой воды.

В сочинении Мартина «Медицинские и философские опыты»<sup>15</sup> (1740) имеется ряд работ, специально посвященных вопросам термометрии и калориметрии. Эти работы показывают, что в некоторых случаях он правильно понимал отношение между температурой и количеством теплоты. Он, в частности, критически относился к высказываниям Бургаве относительно того, что термометр измеряет отношение количества тепла в двух телах. В ответ на это он писал:

*«Отношение между двумя измеренными температурами двух тел не имеет никакого интереса — интерес представляет только их разность. Мы можем измерять только арифметическую разность температур двух тел»* [75, S. 101].

Таким образом, мы видим, что ни один из авторов, о которых мы сейчас говорили, не имел четких представлений ни о температуре, ни о количестве теплоты, ни о теплоемкости.

В этом отношении фундаментальное значение имели калориметрические и теплофизические экспериментальные исследования петербургского академика Рихмана. Они в большой степени способствовали формированию указанных трех понятий термодинамики, а также послужили отправной точкой для работ других физиков — Блэка, Вильке и др.

<sup>15</sup> См.: Martin G. Essays medical and philocophical. London, 1740. См. также [75, S. 92].

Рихман значительно усовершенствовал и широко применял в своих исследованиях оба калориметрических метода — метод смешения и метод постоянной подачи теплоты. Как будет видно из последующего, это привело его к важнейшим выводам и обобщениям. Следует, однако, отметить, что результаты своих экспериментов Рихман в полном соответствии с духом своего времени рассматривал и трактовал на основе вещественной теории теплоты.

Рихман на первых порах также еще не различал понятий температуры и количества теплоты. По-видимому, первым физиком, указавшим на необходимость различия этих двух понятий, был Ламберт, который в своем сочинении «Опыт о силе теплоты, с какой она расширяет тела, и о ее измерении»<sup>16</sup> (1755) говорит о количестве теплоты и температуре как о различных понятиях. Но это замечание Ламберта осталось не замеченным современниками, которые, видимо, не поняли его.

Работы Рихмана в области тепловых явлений состоят из двух тесно связанных между собой групп исследований: калориметрических и теплофизических. Последние посвящены изучению процесса охлаждения нагретого тела [51].

Начало калориметрических исследований относится к середине 40-х годов XVIII в. Поводом к ним послужило сообщение петербургского академика Г. Крафта «Различные опыты с теплотой и холодом» (1744), в котором впервые в истории физики было предложено определять «теплоту» (температуру — Я. Г.) смеси горячей и холодной воды по эмпирической формуле

$$X = \frac{\gamma am + \delta bn}{\gamma a + \delta b},$$

где  $X$  — «теплота» смеси,  $a$  и  $b$  — массы смешиваемых объемов воды,  $m$  и  $n$  — их температуры,  $\gamma$  и  $\delta$  — постоянные коэффициенты, величина которых определяется из опыта. По данным Крафта,  $\gamma = 11$ ,  $\delta = 8$ . Идея исследования, о котором Крафт говорил на Конференции Петербургской Академии наук, вообще говоря, не была новой. Проблема распределения «теплоты» в телах возникла еще в XVI в. в связи с конструированием термометров. Ренальдини пытался решить ее в своих опытах, смешивая горячую и холодную воду в различных пропорциях и определяя термоскопом «теплоту» полученной смеси. Однако общей зависимости ему установить не удалось. Крафт, хотя и дал общую зависимость между «теплотой» смеси и «теплотами смешиваемых жидкостей», тем не менее обесценил свой результат тем, что коэффициенты  $\gamma$  и  $\delta$  полагал всегда одинаковыми независимо от рода смешиваемых жидкостей.

Обстоятельно анализируя формулу Крафта, Рихман отмечает ее ограниченность: 1) она выведена только для двух жидкостей; 2) масса сосуда не учитывалась; 3) брались малые массы жидкости, благодаря чему происходило быстрое охлаждение.

<sup>16</sup> См.: Gerland E. Über Amontons und Lambert's Verdienste um die Thermometrie. ZS für Instrumentkunde, 1888, Bd. 8, S. 319.

Проведя значительное число экспериментов, Рихман обобщает формулу Крафта на случай любого числа смешиваемых жидкостей, «по которой можно было определить градус теплоты при смешивании 3, 4, 5 и т. д. масс одной и той же жидкости, имеющих разные градусы теплоты» [51, с. 12]. Формула Рихмана имеет вид

$$\text{теплота смеси} = \frac{am+bn+co+dp+\text{и т. д.}}{a+b+c+d+\text{и т. д.}}$$

где  $m, n, o, p, \dots$  — «теплоты масс  $a, b, c, d, \dots$ ». Это известная теперь каждому школьнику калориметрическая формула смешения, имеющая в современных обозначениях вид

$$\Theta = \frac{c_1 m_1 t_1 + c_2 m_2 t_2 + \dots + c_n m_n t_n}{c_1 m_1 + c_2 m_2 + \dots + c_n m_n}$$

Формула Рихмана явилась первым общим уравнением, с помощью которого уже в XVIII в. можно было производить количественные калориметрические расчеты. Это обстоятельство сыграло большую роль в открытии теплоты плавления и теплоемкости тел.

Свою формулу Рихман проверил многочисленными экспериментами и пришел к заключению, что она дает результат несколько ниже получаемого непосредственным измерением температуры смеси. В этом факте он увидел одно из доказательств правильности полученного соотношения. Результат расчета и не мог быть иным, так как не учитывались тепловые потери сосуда. Так перед Рихманом возникла новая задача — найти закон охлаждения нагретых тел, который дал бы возможность вычислить тепловые потери в калориметрических расчетах. Исследования в этой области составили второй, уже теплофизический цикл работ русского физика.

В решении указанной задачи у Рихмана был предшественник —

*Рихман Георг Вильгельм*  
(1711—1753)

Выдающийся русский физик. Родился в Пярну (Эстония). Учился в университетах Галле и Иене (Германия). С 1735 г. студент Академического университета в Петербурге. С 1741 г. профессор. С 1744 г. руководитель физической лаборатории Академии наук.

Работы Рихмана в области калориметрии и теории теплообмена подготовили почву для формирования правильных представлений о понятиях «количество теплоты» и «температура».



Ньютон. В упоминавшейся выше небольшой работе «Шкала степеней теплоты и холода» перед великим физиком в связи с исследованием расширения термометрической жидкости также возникла необходимость найти закон охлаждения нагретых тел. Этот закон, согласно Ньютону, гласит: *«Теплота, которую нагретое железо сообщает в заданное время смежным с ним холодным телам, т. е. теплота, которую железо утрачивает в продолжение заданного времени, пропорциональна всей теплоте железа; поэтому если времена охлаждения принимать равными, то теплоты будут в геометрической прогрессии и могут легко быть найдены по таблице логарифмов»* [24, с. 523]. Ньютон, так же как и все его современники, не делает различия между понятиями «температура» и «количество теплоты». Латинское слово «calor» во всех физических сочинениях применялось в двух смыслах: в смысле, «количество теплоты» и в смысле «температура» наряду с «gradus caloris» «градусы теплоты» и «temperies» — температура, показываемая термометром. Поэтому закон охлаждения Ньютона в современной формулировке говорит, что *теплота, теряемая нагретым телом в продолжение заданного времени, пропорциональна температуре тела* (полагая температуру холодного тела в общем случае окружающей среды равной нулю).

Используя этот закон, Ньютон и составил свою шкалу «степеней тепла и холода». По этому поводу он пишет: *«Таблица была составлена при помощи термометра и раскаленного железа. Термометром я нашел все теплоты до теплоты плавящегося олова, раскаленным железом — меры всех остальных»* [24, с. 523]. Вот как он сам описывает свои эксперименты:

*«Чтобы определить все остальное, я раскалил докрасна достаточно толстый чугуи и, вынув его клещами еще раскаленным из огня, поместил тотчас же в холодное место, где постоянно продувал ветер. В этот чугуи я клал кусочки различных металлов и других плавящихся тел и замечал время, пока при охлаждении чугуна эти кусочки, утратив совершенно жидкий вид, отвердевали, а также время, по истечении которого теплота чугуна становилась одинаковой с теплотой человеческого тела».*

*Положив затем, что избытки теплоты (температуры.— Я. Г.) чугуна и отвердевающих кусочков над теплотою воздуха, даваемой термометром, составляют геометрическую прогрессию, когда времена составляют прогрессию арифметическую, я определил все теплоты»* [24, с. 523].

Свои исследования процесса охлаждения тел Рихман проводил независимо от Ньютона. При этом в отличие от последнего он рассмотрел проблему значительно шире, полагая, что процесс теплообмена между телами представляет сложный комплекс явлений, зависящий как от разности температур между поверхностью нагретого тела и среды, так и от геометрических факторов — величины поверхности и объема тела. Учитывал Рихман также и изменение температуры среды.

Исследования Рихмана по теплообмену получили широкую известность среди западноевропейских физиков, которые тщательно изучали их. Теплофизические методы исследования, использованные русским ученым в своих опытах, были признаны



весьма перспективными. И действительно, ряд физиков, используя как закон Рихмана, так и его метод научного исследования тепловых явлений, вскоре обогатили науку новыми открытиями. Ссылки на работы Рихмана можно найти во многих серьезных исследованиях европейских ученых XVIII — начала XIX вв. Так, известный английский физико-химик Дж. Блэк в своих лекциях писал, что мысль Ньютона о том, что теряемое нагретым телом количество теплоты пропорционально избытку температуры этого тела над окружающей средой, «нашла себе поддержку и проверку в опытах талантливое профессора Рихмана, проведенных им в самых разнообразных условиях» [64, с. 87]. Высоко оценивали исследования Рихмана крупнейшие французские физики Дюлонг и Пти, которые ссылаются на них в своей работе «Об измерении температур и о законах передачи теплоты»<sup>17</sup>.

Проведя большое количество исследований тепловых явлений, Рихман не мог не почувствовать, что количественная оценка теплоты таит в себе некоторую неопределенность. Об этих сомнениях мы читаем в письмах к математику Кюну. Так, в одном из них он пишет:

*«Хотя теплоты жидких тел и пропорции теплоты одного жидкого тела к другому определить нельзя, однако ж можно определить, сколько разности теплоты у одного жидкого тела против другого»* [51, с. 518].

В другом письме к тому же Кюну он писал по поводу своей калориметрической формулы:

*«Эта формула, по моему мнению, никогда не могла находиться в согласии с опытом, произведенным при помощи термометров, если бы посредством термометров не раскрывалось истинное соотношение между разностями температур»* [51, с. 554].

Таким образом, Рихман интуитивно чувствует необходимость существования двух мер теплоты — меры, характеризующей «градус теплоты» (температуры) и показывающей степень нагрева тела, и меры количества теплоты, непосредственно содержащейся в теле при данной степени нагрева.

В первой половине XVIII в. единодушным было мнение, что теплота в телах распределяется равномерно как по объему его, так и по массе. Как следует из письма Рихмана к Кюну от 15 апреля 1749 г., он не разделял этой точки зрения.

*«Распределение теплоты вовсе не происходит везде одинаково... Приращение теплоты... по-видимому, оказываются обратно пропорциональны объемам»* [51, с. 512—513].

В 1750 г. Рихман специально исследовал вопрос о сравнительной скорости охлаждения ртути и воды, а также провел серию экспериментов по охлаждению и нагреву твердых тел. При этом он нашел, что время, необходимое для нагревания или охлаждения тел одинакового объема при одних и тех же условиях, оказывается почти пропорциональным «емкости тел к поглощению теп-

<sup>17</sup> Annales de chimie et de physique, 1817, v. VII, p. 229.

лоты». Таким образом, мы видим, что Рихман довольно близко подошел к понятию объемной теплоемкости. Более того, путем сравнения скоростей охлаждения различных тел он производит классификацию наиболее распространенных жидких и твердых тел по их объемной теплоемкости. Ранняя трагическая смерть Рихмана помешала ему сделать еще один шаг вперед и сформулировать понятие теплоемкости. Позже это было сделано Блэком и шведским физиком Ж. Вильке.

Взгляды Рихмана на природу теплоты не были последовательными до конца. Если среди европейских физиков теория теплорода получила почти всеобщее распространение уже к 30-м годам XVIII в., по-видимому, не без влияния идей и трудов Х. Вольфа, оттеснив корпускулярную теорию на задний план, то среди первых русских физиков этот процесс завершился гораздо позже.

Первые петербургские академики привезли с собой в Россию широко распространенные в первой четверти XVIII в. идеи Бойля, Гука и других ученых, последователей корпускулярной гипотезы, и пропагандировали их в своих печатных трудах. Так, упоминавшийся выше, академик Крафт писал:

*«Теплота и жар, по мнению всех естествословцев, состоит в нарочито скором и смешанном движении малейших частиц между собою, которое чем скорее бывает, тем больший градус жара производит. Ежели же сие внутреннее движение начнет умаляться, что рождается стужа, которая тогда в самый большой градус приходит, когда сие движение совершенно перестанет и тончайшие частицы между собою в покой приведены будут»* [23, с. 16].

В таком же духе выдержана «Гидродинамика» Д. Бернулли, о которой речь будет впереди, написанная в Петербурге в период 1729—1732 гг.

Однако всеобщее увлечение теорией теплорода не могло не сказаться и на взглядах физиков, работавших в Петербургской Академии наук. В конце 30-х — начале 40-х годов теория теплорода начинает постепенно завоевывать место на страницах трудов русских ученых.

Начало научного творчества Рихмана в области тепловых явлений приходится именно на этот период; естественно, что первые его статьи на эту тему трактуют теплоту с позиций теории теплорода. Рихман уверен, что эта теория полностью соответствует всем его опытам и наблюдениям.

Между тем глубокое проникновение в существо тепловых явлений, а также экспериментальные факты привели к тому, что в последние годы своей жизни Рихман вынужден был пересмотреть свои взгляды на природу теплоты.

Отход от теории теплорода у Рихмана наметился между 1751 и 1752 гг. Эта эволюция взглядов была вызвана двумя причинами. Первая из них связана с его собственными исследованиями. К этому времени у него накопились некоторые наблюдения, которые не поддавались объяснению в рамках теории теплорода. В частности, сомнения возникли у него после одного из опытов по нагреву тел, когда им было открыто явление стационарной

теплопроводности. Исследуя процесс нагрева тел, он обнаружил, что если металл нагревается таким образом, что часть его поверхности находится в воздухе, то нагреть его до температуры окружающей среды невозможно, поскольку происходит непрерывный теплообмен между поверхностью и воздухом.

Сущность явления состояла в том, что между частью металла, находящегося в кипящей воде, и той его частью, которая выступала из воды, устанавливался постоянный температурный перепад и, следовательно, возникал постоянный тепловой поток от более нагретой к менее нагретой (выступавшей) части металла. Это обстоятельство и приводило к тому, что температура металла оказывалась ниже температуры воды. Попытки Рихмана объяснить наблюдаемое явление с точки зрения теории теплорода не увенчались успехом.

Вторая причина отхода Рихмана от вещественной теории теплоты была связана с влиянием на его мировоззрение физических идей Ломоносова.

Ломоносов одним из первых подробно развил корпускулярную гипотезу и успешно противопоставлял ее теории теплорода. Именно благодаря Ломоносову последняя не пустила в русскую науку столь мощных корней, как это произошло на Западе [28].

Как известно, Рихман и Ломоносов были связаны между собой узами тесной дружбы и постоянно находились в курсе научных исследований друг друга. Ломоносов вел упорную борьбу против теории теплорода. Ему удалось на основе молекулярно-кинетических представлений объяснить многие тепловые явления, в том числе и стационарную теплопроводность. Это обстоятельство, безусловно, сыграло свою роль в признании Рихманом корпускулярной гипотезы теплоты.

### **Исследования Блэка. Открытие скрытой теплоты плавления и кипения**

Если в первой половине XVIII в. основные калориметрические понятия еще только намечались, то во второй половине века их формирование, по существу, уже закончилось. К 80-м годам XVIII в. физики уже достаточно четко различали понятия «количество теплоты» и «температура тела», имели представление об удельной теплоемкости тел. Прогресс в этом вопросе в первую очередь связан с именем Дж. Блэка.

Блэк был профессором химии сначала в Глазго, а затем в Эдинбурге. Начиная с 60-х годов XVIII в. он провел большое количество оригинальных исследований в области тепловых явлений, о которых рассказывал в своих университетских лекциях в Эдинбурге, где он стал преемником Куллена на кафедре химии. Эти лекции читались им систематически с 1766 г.

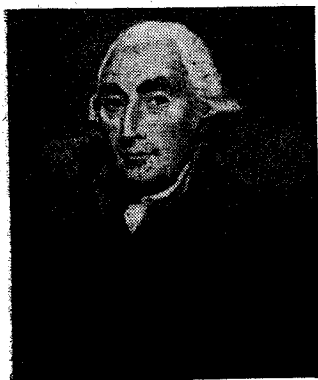
Идеи Блэка стали известны среди ученых только в конце 70-х годов и вскоре получили признание. Это выразилось, в частности, в избрании его членом академий Эдинбурга, Парижа и С.-Петербур-

бурга. Сравнительно поздняя известность исследований Блэка связана с тем, что сам он свои лекции не опубликовывал. Они были опубликованы посмертно в 1803 г. его учеником, профессором естественной истории в Эдинбурге Д. Робайсоном, который снабдил свое издание обстоятельными комментариями [64]. Этот фундаментальный труд явился для своего времени замечательным произведением, содержащим ряд прогрессивных идей и большое количество новых сведений, значительно развивших химические и физические воззрения второй половины XVIII — начала XIX вв. Значительная часть первого тома посвящена вопросу о природе теплоты и объяснению различных тепловых явлений. Здесь Блэк рассматривает такие действия теплоты, как тепловое расширение, теплопроводность, парообразование и замерзание, подробно исследует вопросы термометрии. Опыты и наблюдения, которые привели к открытию скрытой теплоты (latent heat) плавления и кипения, составляют особую заслугу Блэка перед наукой.

Блэк был одним из первых ученых, четко разграничивших понятия температуры и количества теплоты. Рассматривая подробно историю изобретения термометра, а также те достижения в области тепловых явлений, которые были получены благодаря применению этого прибора, Блэк говорил в одной из своих лекций:

*«Благодаря применению этих инструментов (термометров.— Я. Г.) мы узнали, что если взять тысячу или более различных видов веществ, таких, как, например, металлы, камни, соли, дерево, перья, шерсть, вода и многообразие других жидкостей, причем все они будут вначале различной теплоты, а затем поместить их вместе в одну и ту же комнату без огня и солнечного света, то теплота будет передаваться от более горячего из этих тел к более холодному, быть может, в течение нескольких часов или в течение дня, а в конце этого времени последовательно ко всем телам приложить термометр, то он покажет точно одну и ту же степень нагретости. Теплота, следовательно, распределяется между ними случайно до тех пор, пока одно из этих тел не потребует больше теплоты, чем какое-либо другое» [64, р. 77].*

Та же мысль в другом месте получает еще более отчетливое выражение. Рассматривая представление своих предшественников



Блэк Джозеф  
(1728—1799)

Родился около Бордо (Франция) в шотландской семье. Образование получил в Эдинбургском университете (специальность — химия). С 1756 г. профессор химии в Глазго, с 1766 г. — в Эдинбурге. Почетный член Петербургской академии наук (с 1788 г.). Основные работы — в области химии и калориметрии. Открыл скрытую теплоту плавления и парообразования.

о теплоте, Блэк отмечает ту путаницу, которая имела место среди ученых в понятиях температуры и количества теплоты: «Д-р Бургаве вообразил, что если достигнуто тепловое равновесие, то имеют равные количества теплоты в каждом равноизмеренном пространстве, заполненном различными телами. Такого же мнения придерживался и профессор Мушенбрек... Свою точку зрения они обосновали тем, что термометр, приложенный ко всем телам, находящимся в тепловом равновесии, показывает одну и ту же температуру». Однако это поспешный вывод, заключает Блэк, так как «если держаться противоположного мнения, то это означает, что смешиваются количества теплоты в различных телах с общей силой или интенсивностью, хотя ясно, что это не одинаковые вещи, которые следует различать, когда мы рассуждаем о распределении теплоты».

Помимо четкого указания на то, что температура и количество теплоты суть разные вещи, в приведенном отрывке из лекции Блэка обращает на себя внимание и то, что английский ученый понимает другой важный факт: если различные тела имеют одинаковую температуру, то это вовсе не означает, что они содержат и одинаковые количества теплоты. Здесь уже содержится идея теплоемкости как тепловой характеристики различных тел.

Именно с этой точки зрения подходит Блэк к объяснению результатов экспериментов Тейлора, Мартина, Бургаве, Фаренгейта и Рихмана. Он полагает, что каждое тело имеет «свою определенную емкость по отношению к теплоте» и что именно это обстоятельство следует прежде всего иметь в виду при изучении распределения теплоты.

«Раньше существовало мнение,—говорит Блэк,—что количество теплоты, необходимое для увеличения температуры различных тел на одно и то же число градусов, прямо пропорционально количеству вещества в телах; поэтому предполагалось, что при равных объемах тел количества теплоты в них пропорциональны плотностям. Но очень скоро после того, как я начал размышлять над этим вопросом (1760), я показал, что это мнение является ошибочным и что количества теплоты, которые различные тела должны получить для повышения их температур на равное число градусов, совсем не пропорциональны количеству вещества в каждом теле» [64, р. 52].

Рассматривая конкретно опыты Фаренгейта и Бургаве, Блэк с помощью числового расчета показывает, что

«одно и то же количество теплоты производит больший эффект при нагревании ртути, чем при нагревании равного объема воды. Поэтому меньшее количество теплоты достаточно для повышения температуры ртути на то же количество градусов... Ртуть поэтому имеет меньшую емкость для теплоты (если мне позволено применить это выражение) по сравнению с водой» [64, р. 52].

Точно так же обстоит дело, согласно Блэку, и в опытах Мартина — Рихмана:

«Мы должны только предположить, что равные количества теплоты сообщаются обеим жидкостям, но так как для нагревания ртути необходимо меньшее количество теплоты, чем для нагревания воды, то ртуть по необходимости будет нагреваться быстрее воды...» [64, р. 52].

Для того чтобы можно было сравнивать между собой различные количества теплоты, необходимо было ввести единицу для его измерения. В качестве такой единицы современник Блэка Ричард Кирван предложил то ее количество, которое нагревает единицу массы воды на один градус. Иными словами, Кирван предложил приравнять удельную теплоемкость воды единице. Это предложение, как известно, осталось в силе до настоящего времени. Наименование для единицы количества теплоты калория было введено значительно позже, в 1852 г., по предложению Фавра и Зильбермана<sup>18</sup>.

Для окончательного решения вопроса о том, каков характер распределения теплоты между различными телами, нагреваемыми на одно и то же число градусов, Блэк совместно со своим учеником и ассистентом Вильямом Ирвином провел в течение нескольких лет (1763—1770) большое число экспериментов в Глазго и Эдинбурге. Этот вопрос они изучали также и независимо один от другого. Эксперименты окончательно убедили Блэка в том, что каждое тело должно обладать своей собственной «емкостью по отношению к теплоте» (capacities of bodies for heat).

Следует сказать, что Блэк и Ирвин для обозначения понятия «теплоемкость» первоначально применяли другие выражения, как, например, «affinity for heat», «faculty for rescuing heat», «apportite for heat», пока наконец не остановились на capacity for heat [64, p. 26—27]. Этот термин, предложенный Блэком, получил широкое распространение к концу XVIII в. В физической литературе начала XIX в. понятие «теплоемкость» употреблялось всеми физиками, писавшими о теплоте. Во французской литературе это понятие обозначалось как capacité pour la calorique.

Что касается термина «удельная теплоемкость», то, по-видимому, его впервые применил финский химик Гадолин в своей работе «Опыты и размышления относительно абсолютной теплоты тел», опубликованной в 1784 г. в трудах Шведского Королевского общества<sup>19</sup>. В этой работе Гадолин, в частности, пишет:

*«Уже давно известно, что при разложении и соединении тел возникает теплота. Отсюда можно заключить, что в каждом теле содержится определенное количество теплоты, связанное с этим телом...»*

*В последнее время найдены отношения между количествами теплоты, которые поглощают различные тела заданного веса при нагревании их до одинаковых температур. Это отношение называют удельной теплоемкостью (spezifische wärme). При этом указанное отношение почти постоянно, если данное тело сохраняет свое состояние неизменным... Удельная теплоемкость воздухообразных веществ превосходит удельную теплоемкость жидких тел; твердые же тела имеют наименьшую теплоемкость»* [75, S. 116].

По поводу открытия Блэком теплоемкости Робайсон в своих комментариях пишет: «Кажется странным, что многие ученые, занимавшиеся вопросами теплоты, не увидели, что тела, нагретые до одной и той же температуры, содержат различные количества

<sup>18</sup> См.: Favre et Silbermann. Recherches sur les Quantités de chaleur. Annales de chimie et de physique, 1852, t. 34(3), p. 357.

<sup>19</sup> См.: Gadolin I. Wissenschaftliche Abhandlungen. Helsingfors, 1910.

теплоты» [64, р. 503]. Это действительно кажется странным, если вспомнить, как близко к понятию теплоемкости подошел Рихман.

Все лекции Блэка пронизаны идеей о вещественной природе теплоты. Это кажется ему само собой разумеющимся, и поэтому подробного обсуждения вопроса о том, что такое теплота, мы там не находим. Приведем лишь одно его высказывание на этот счет:

*«Многие немецкие и французские философы придерживаются мнения, что теплота — это колебательное движение частичек среды. Однако более вероятной является та точка зрения, согласно которой теплота — это род материи, состоящей из частичек, отталкивающих друг от друга»* [64, р. 510].

Опыты, подобные тем, которые производил Блэк, ставил также шведский физик Вильке независимо от своего английского коллеги<sup>20</sup>. Стимулом к этому, согласно Робайсону, послужила беседа Вильке с неким шведом, который присутствовал на лекциях Блэка в 1772 г. Вильке заинтересовался полученными сведениями и решил сам провести подобные эксперименты. Он пользовался при этом калориметрическим методом Рихмана и его формулой для вычисления температуры смеси. Вильке нагревал испытуемое тело, затем погружал его в холодную воду и определял при этом повышение температуры воды. Затем по калориметрической формуле Рихмана он вычислял то количество воды, которое, имея температуру тела, давало наблюдаемый на опыте эффект.

Таким образом, Вильке находил отношение между теплоемкостями воды и данного испытываемого тела. Однако, если, с другой стороны, принять удельную теплоемкость воды равной единице, как это делал Вильке, то из расчета получалась величина удельной теплоемкости испытываемого тела. Труды Вильке способствовали распространению правильных представлений о физическом смысле калориметрических понятий.

Среди ученых, занимавшихся изучением распределения теплоты в телах и способствовавших выработке представления о теплоемкости тел, следует упомянуть английского врача А. Крауфорда. В его сочинении «Опыты и наблюдения над животной теплотой и воспламенением горючих тел» (1779) описано большое число тщательно проделанных экспериментов по определению теплоемкостей различных тел. Между прочим, в этой работе Крауфорда впервые после Ломоносова говорится о существовании абсолютного нуля температур:

*«Каждое тело, — писал Крауфорд, — содержит в себе известное количество теплоты. Если бы оно могло отдать ее, то само охладилось бы до абсолютного нуля. По моим подсчетам, эта температура лежит ниже точки замерзания воды на 1532°»*<sup>21</sup>.

Крауфорд был одним из первых ученых, рассказавших европейским физикам об исследованиях Блэка.

<sup>20</sup> Об опытах Вильке подробно см. у Розенбергера; К. Майер и Роллера.

<sup>21</sup> Crauford. Experiences and observations on animal heat and inflammation of combustible bodies. London, 1779, p. 16.



Выше говорилось о том, что уже в XVII в. ряд ученых (Гюйгенс, Галлей, Ренальдини и др.) знали о постоянстве точек кипения воды и плавления льда. Однако природа этого явления оставалась загадочной как для упомянутых ученых, так и для тех, кто рассматривал эти явления в первой половине XVIII в. Блэк и Вильке были первыми учеными, раскрывшими тайну загадочных явлений.

Процессами плавления и кипения Блэк заинтересовался около 1757 г. в связи с опытами Куллена, показавшего экспериментально, что температура жидкости понижается при испарении, если к ней нет в это время достаточного притока теплоты. Для этой цели Куллен помещал под колокол воздушного насоса открытый сосуд с эфиром, при испарении которого находящиеся на стенках сосуда водяные капли замерзали. Куллен обратил также внимание на то, что горячий пар, попав на руку, вызывает значительно сильнее ожог, чем кипящая вода. Любопытно отметить, что об этом факте знал еще Аристотель, который писал в своей «Физике», что «пар теплее воды, ибо содержит в себе еще и тот огонь, который возгонял его вверх»<sup>22</sup>.

Приступая к своим исследованиям процесса плавления льда, Блэк уже был уверен в том, что господствовавшая в науке точка зрения по этому вопросу неверна. И здесь, так же как и при изучении распределения теплоты в телах, он подходил к исследуемым проблемам без предвзятых мнений, имея свою определенную точку зрения, зачастую не совпадавшую с общепринятой. До работ Блэка было распространено мнение, что для расплавления тела, предварительно нагретого до точки плавления, необходимо подвести к телу незначительное количество теплоты. Блэк придерживался другого мнения, справедливо полагая, что если бы это было так, то

*«тогда вся масса льда должна была бы растаять в несколько минут или секунд, так как теплота из воздуха непрерывно передается льду. Но тогда бы последствия этого были ужасны, так как и при существующем положении возникают большие наводнения и сильные потоки воды при таянии больших масс льда или снега» [64, р. 141].*

Еще в 1754—1755 гг. Блэк особое внимание обращает на тот факт, что лед не только плавится при неизменной температуре, но что термометр показывает нуль до тех пор, пока весь лед не растает. Желая изучить этот вопрос количественно, Блэк обращается к хорошо известной ему калориметрической формуле Рихмана и пытается вычислить среднюю температуру смеси воды со льдом. В одном из своих экспериментов он в сосуд с водой, имеющей температуру 172 °F (56 °C), помещал такое же по массе количество льда при температуре 32 °F (0 °C). Согласно формуле Рихмана, получалась средняя температура смеси, равная 102 °F (28 °C), в то время как термометр показывал только 32 °F, т. е. температура льда, но при этом весь лед превращался в воду. Блэк провел большое количество подобных экспериментов, но результат всегда был один

<sup>22</sup> Аристотель. Физика. М., 1936, с. 197.

и тот же. На основании этого он пришел к твердому убеждению о существовании особого вида теплоты, на которую раньше не обращали внимания благодаря ее скрытым свойствам. Эту теплоту Блэк назвал скрытой теплотой (latent heat). В 1762 г. он рассказывает об этих экспериментах на одном из заседаний философского клуба в Глазго, а затем и в своих лекциях, давая им следующее объяснение:

*«Таяющий лед принимает в себя много теплоты, но все действие ее ограничивается лишь превращением льда в воду, которая несколько не теплее, чем лед, из которого она образовалась. Следовательно, некоторое количество теплорода, переходящего в таящий лед, идет на превращение льда в жидкость без какого-либо заметного повышения температуры последней. При этом тепло как бы поглощается водою или скрывается в ней таким образом, что термометр не обнаруживает его присутствия... Теплота не исчезает ни при плавлении льда, ни при испарении воды, но переходит в другое, невидимое состояние; из этого невидимого состояния ее можно вновь превратить в обыкновенную теплоту, заставляя воду замерзнуть или пар сгуститься в воду» [64, р. 141].*

Обстоятельное изучение процесса парообразования и кипения Блэк и Ирвин провели в Глазго в 1764 г. Кроме своих экспериментов Блэк также проанализировал и опыты своего друга Д. Уатта, который изучал теплоту испарения жидкостей. Блэк обратил внимание, что при кипении воды ее температура не повышалась [64, р. 173]. В результате своих размышлений по этому вопросу он пришел к выводу, что пар можно представить как соединение жидкости с теплородом. Тогда при кипении жидкости весь теплород, который к ней присоединяется в процессе нагревания, переходит в скрытое состояние и в таком виде перестает действовать на термометр. Образуется новое вещество — пар. При конденсации пара, когда он превращается в воду, теплород вновь выделяется в свободном состоянии. Блэк сделал попытку вычислить количество «скрытого теплорода», содержащегося в единице массы пара: оказалось, что этим количеством теплорода можно нагреть 445 кг воды, взятой при 0°, на 1°.

Блэк также вычислил теплоту плавления льда, сравнивая при этом время нагревания одинаковых масс воды и льда, взятых при 0°. Он нашел, что теплота плавления льда равна 80 единицам теплоты. Такое же количество теплоты выделяется на каждую единицу массы замерзающей воды.

В ряду исследований, связанных с открытием скрытой теплоты, заслуживают упоминания опыты Вильке и французского физика Ж. Делюка, которые проводились ими независимо от Блэка. Хотя Вильке и Делюк проводили свои исследования почти в одно и то же время со своим английским коллегой и пришли практически к тем же результатам, они не оспаривали приоритет Блэка. В подтверждение этого можно привести высказывание Делюка, приводимое Робайсоном в примечаниях к «Лекциям»: «Д-р Блэк был первый, кто попытался измерить количество теплоты, поглощаемое льдом в процессе его плавления» [64, р. 527].

Вильке, подобно Блэку исследовал температуру смеси воды и льда. Проверяя формулу Рихмана для смеси горячей и холод-

ной воды, он нашел соответствие между вычисленной температурой и показанием термометра. Однако для смеси воды и льда такого соответствия не получалось. Разницу между вычисленной и измеренной в этом случае температурами (по Вильке, теплотами) он называл «потерей теплоты». В своем сочинении «О холоде снега при таянии» (1772) Вильке писал, что «снег, притягивая теплоту, разрушает ее, не становясь от этого теплее, а делаясь только жидким». «Потеря тепла» идет только на таяние снега, причем образуется вода, температура которой одинакова с температурой тающего льда. По смыслу найденная шведским физиком «потеря теплоты» тождественна скрытой теплоте Блэка.

Исследования в области скрытой теплоты явились серьезной поддержкой теории теплорода и ее основных концепций. Блэк, точно так же как Вильке и большинство их современников, был сторонником теории теплорода, и поэтому все его лекции, касающиеся тепловых явлений, выдержаны в духе этой теории. Объясняя результаты своих экспериментов с помощью теплорода, Блэк не высказывает сколько-нибудь определенной гипотезы о самой природе «теплого вещества». Однако этот вопрос уже затрагивается некоторыми современниками Блэка. Так, например, Вильке считает теплород *«тонкой материей, частицы которой взаимно отталкиваются, но большинством тел притягиваются в различной степени. Всякое тело содержит в себе свойственное ему количество теплого вещества, изменяющееся в зависимости от состояния тела»* [52, с. 320]. Еще более конкретизированные суждения о структуре теплорода мы найдем в трудах физиков конца XVIII — начала XIX вв.<sup>23</sup>

Рассмотренные в настоящей главе исследования не только способствовали формированию основных калориметрических понятий, которые явились основой термодинамики и вообще всей теплофизики. В рассматриваемый период они также явились экспериментальной основой вещественной теории теплоты — теории теплорода. В исследованиях Рихмана, Блэка, Вильке и других ученых последователи теории теплорода увидели один из решающих аргументов в пользу своей концепции. Предложенные ими термины «количество теплоты», «теплоемкость», «скрытая теплота» целиком были выдержаны в духе вещественной теории теплоты и в таком смысле воспринимались последующим поколением физиков. Корпускулярная гипотеза теплоты в рассматриваемый период, по существу, была лишь в зачаточном состоянии и большинством физиков не принималась всерьез, тем более что она не опиралась на серьезные экспериментальные исследования. Поэтому теория теплорода была господствующей научной концепцией в мировоззрении физиков XVIII в. О дру-

---

<sup>23</sup> См.: Mc-Kie and N. Heathcote. The Discovery of specific and latent heat. London, 1935.

гих более общих причинах широкого распространения теории теплорода, связанных с состоянием физических знаний этой эпохи, будет сказано в одной из последующих глав.

## ГЛАВА II. ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ КОРПУСКУЛЯРНОЙ ГИПОТЕЗЫ О ПРИРОДЕ ТЕПЛОТЫ. КОРПУСКУЛЯРНАЯ ГИПОТЕЗА И ТЕОРИЯ ТЕПЛОРОДА

### § 3. Развитие корпускулярной гипотезы

#### Общие замечания

Успехи вещественной теории теплоты в объяснении тепловых явлений и в связи с этим ее широкое распространение среди европейских физиков привели к тому, что о корпускулярной гипотезе почти не вспоминали. Большинство физиков XVIII в. в идеях Бэкона, Декарта, Бойля и Гука не усматривало ничего такого, что могло бы помочь представить сущность теплоты более наглядно и убедительно, чем это делала вещественная теория, тем более что корпускулярная гипотеза XVII в. не опиралась ни на какие заслуживающие внимания экспериментальные факты. Скорее дело обстояло наоборот. Имевшиеся в распоряжении физиков того времени факты, казалось, противоречили корпускулярной гипотезе и укладывались в рамки теории теплорода.

Победа вещественной теории теплоты над корпускулярной гипотезой к середине XVIII в. не вызывала сомнений, и эта победа отнюдь не была случайной. Об исторической обусловленности победы вещественной теории теплоты в рассматриваемую эпоху Б. И. Спасский в своей «Истории физики» пишет следующее: «Тепловые явления изучались в силу исторических причин... вне связи с другими физическими явлениями, не затрагивая процессов превращения теплоты в другие формы движения или других форм движения в теплоту. Физики имели главным образом дело с явлением перераспределения теплоты и с ее передачей, когда общее количество теплоты оставалось неизменным... Это хорошо укладывалось в представление о теплоте как веществе; с помощью вещественной теории легко было объяснить наличие теплового баланса при калориметрических измерениях, явление теплопроводности и т. п.

Гораздо более трудными были эти вопросы для кинетической (корпускулярной.— Я. Г.) теории теплоты (учитывая тогдашнее состояние науки). Наблюдаемые тепловые явления казались противоречащими кинетической теории теплоты»<sup>24</sup>.

#### Развитие корпускулярной гипотезы Д. Бернулли и Эйлером

Дальнейший прогресс в области корпускулярной гипотезы в XVIII в. в первую очередь связан с трудами Д. Бернулли и М. В. Ломоносова.

<sup>24</sup> Спасский Б. И. История физики. М., 1977, ч. I, с. 331.

В 1738 г. в Страсбурге вышел основной труд Даниила Бернулли «Гидродинамика» [11], в десятой главе которого он развивает свои взгляды на природу теплоты. Следует отметить, что этот труд писался много лет и, кроме того, около восьми лет ушло на подготовку его к печати. Поэтому можно предполагать, что

изложенные в упомянутой главе взгляды возникли у Бернулли примерно между 1725 и 1730 гг. Хотя мы и не находим у него определенных ссылок на труды более ранних авторов, писавших о корпускулярной гипотезе, можно думать, что с трудами Гука и Бойля Бернулли был, во всяком случае, знаком.

Рассмотрим некоторые из идей Бернулли в такой форме, как они изложены в десятой части его трактата<sup>25</sup>. Он совершенно правильно представляет себе строение газа (воздуха), рассматривая его состоящим из совокупности мельчайших частичек:

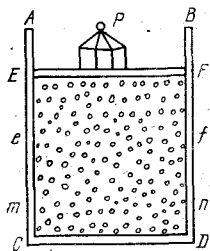


Рис. 8. Давление газа (по Бернулли)

*«Переходя теперь к рассмотрению упругих жидкостей, мы позволим себе приписать им такое строение, которое находится в соответствии со всеми до сих пор установленными их свойствами и, таким образом, открывает возможность подойти и к остальным их свойствам, до сих пор еще недостаточно изученным».*

Применив впервые ставшую затем общераспространенной схему рассуждения, основанную на использовании газа, помещенного в цилиндр, закрытый подвижным поршнем (рис. 8), Бернулли следующим образом представляет себе строение и поведение газа:

*«Пусть имеется цилиндрический сосуд ACBD, крышка EF которого совершенно свободно движется; представим себе, что весь сосуд как бы помещен в пустоте, но что его крышка несет на себе груз P. Пусть в пространстве ECDF содержатся мельчайшие частицы, движущиеся чрезвычайно быстро в различных направлениях; таким образом, частицы, ударяясь о крышку EF и поддерживая ее своими непрерывно повторяющимися ударами, образуют упругую жидкость, которая при удалении или уменьшении тяжести P расширяется, а при ее увеличении сжимается и которая тяготеет к горизонтальному дну CD совершенно так же, как если бы она совсем не была одарена свойством упругости... Подобную жидкость, отвечающую главнейшим свойствам упругих жидкостей, мы поставим на место воздуха и таким образом объясним другие свойства, уже открытые у воздуха, а дальше поясним еще иные, до сих пор недостаточно исследованные его свойства» [41, с. 16].*

На рис. 8 показан цилиндр с поршнем в том виде, как он изображен Бернулли в «Гидродинамике».

После открытия закона Бойля — Мариотта не было сделано попытки его теоретического истолкования. Д. Бернулли был первым, кто, применив корпускулярную гипотезу к газам, не только дал правильное истолкование закону Бойля — Мариотта, но и установил условие, при котором он должен выполняться. Бернулли также указал на приближенный характер этого зако-

<sup>25</sup> Отдельный перевод этой части («Гидродинамика») опубликован в [41].

на, применив впервые, по существу, понятие идеального газа.

Приведем те места из «Гидродинамики», в которых Бернулли касается указанных вопросов. Рассматривая поведение частиц в сосуде с подвижным поршнем, Бернулли пишет:

*«Пространство ECDF заключает в себе мельчайшие тельца, обладающие чрезвычайно быстрым и постоянно равномерным движением во все стороны; таким образом, эти частицы будут взаимно ударяться друг о друга и, получив удар, отскакивать или отталкиваться. Некоторые из них будут ударяться о крышку EF, одни в прямом, но большая часть в косом направлении. Эти непрерывные толчки препятствуют крышке опуститься вниз; если бы эти тельца не двигались, крышка опускалась бы до тех пор, пока частицы не соприкоснутся вплотную друг с другом и не займут минимального пространства...»*

*Число толчков, если скорость, как мы помним, будет оставаться неизменной, зависит от пространства, не занятого частицами, рассеянными по ECDF, и если объемом всех телец пренебречь по сравнению с пространством ECDF, как это, пожалуй, можно сделать при не очень сгущенном воздухе, упругости будут вполне пропорциональны плотностям; но так как объем всех телец не совсем равняется нулю по сравнению с пространством ECDF, особенно же в очень плотном воздухе, то упругости будут возрастать в несколько большем отношении, чем плотности» [2, с. 282].*

Из приведенного отрывка видно, что Бернулли правильно представлял себе давление газа на стенку сосуда как результат совокупного действия молекул. При этом величина давления должна быть пропорциональна плотности газа. Далее он устанавливает связь между давлением и объемом газа:

*«Требуется теперь определить величину груза  $\pi$ , который в состоянии сжать воздух ECDF до объема eCDF, в предположении, что скорости частиц в том и другом воздухе, т. е. естественном и сжатом, равны. Пусть  $EC=1$ ,  $eC=S$ ».*

*Когда крышка EF перемещается в положение ef, она, конечно, испытывает со стороны жидкости повышенное давление по двум причинам: во-первых, вследствие того, что число частиц по отношению к пространству, в котором они заключены, становится теперь большим, и, во-вторых, вследствие того, что каждая частица чаще повторяет свой удар» [2, с. 283].*

Обе эти причины Бернулли учитывает в своем расчете. Обозначив через  $S$  отношение  $eC/EC$ , т. е. отношение объемов сжатого воздуха и исходного, через  $P$  — вес груза, сжимающего воздух, и через  $t$  — расстояние  $tC$ , т. е. то «расстояние, на которое переместится крышка EF, прижатая бесконечно большим грузом ..., при котором все частицы соприкасаются», Бернулли получает, что

$$\pi = \left( \frac{1 - \sqrt[3]{t}}{S - \sqrt[3]{tS^2}} \right) P.$$

Поскольку расстояние  $S$  много меньше высоты цилиндра, то отсюда следует, что  $\pi = P/S$ . Пусть  $V_0$  — начальный объем газа, а  $V$  — объем, соответствующий давлению  $P$ , так что  $S = V_0/V$ . Тогда получаем математическое выражение закона Бойля — Мариотта:  $\pi V = P V_0$ . Далее Бернулли пишет:

*«Таким образом, сжимающие грузы находятся между собою почти в обратном отношении к объемам, занимаемым воздухом, сжатым в различной степени,*

что многократно подтвердилось на опыте. Это правило может быть, конечно, полностью принято и для воздуха, более разреженного, чем естественный. Но может ли оно быть также принято для воздуха, значительно более сгущенного, это я считаю еще недостаточно выясненным. Ведь до сих пор еще не было поставлено опытов с такой степенью, какая требуется в данном случае. Вся задача сводится к тому, чтобы определить значение буквы  $m$ , но тем точнее следует эту задачу решить и притом с воздухом чрезвычайно сжатым; степень же теплоты воздуха во время его сжатия должна тщательно поддерживаться неизменной [2, с. 284].

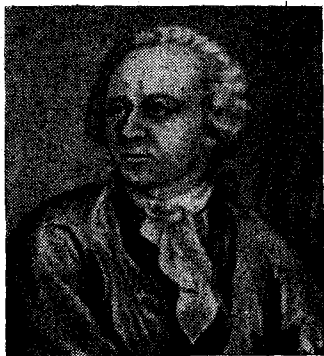
Бернулли довольно близко подходит к основному уравнению молекулярно-кинетической теории газов и кинетическому толкованию понятия температуры:

*«Между тем упругость воздуха повышается не только вследствие сгущения, но и вследствие увеличения теплоты, ибо известно, что везде, где возрастает внутреннее движение частиц, теплота повышается; отсюда следует, что увеличение упругости воздуха, не изменяющего своего объема, дает основание предполагать повышение интенсивности движения частиц, что хорошо согласуется с нашей гипотезой. Ведь ясно, что для удержания воздуха в положении ECDF требуется тем больший груз  $P$ , чем с большей скоростью движутся частицы воздуха. Больше того, нетрудно видеть, что груз  $P$  должен следовать второй степени этой скорости, ибо с повышением скорости увеличивается как число ударов, так равно и их интенсивность, причем и то и другое пропорционально грузу  $P$ ...*

*Такова теорема, которую я обосновал... она указывает, что во всяком воздухе, любой плотности, но обладающем одинаковой степенью теплоты, упругости пропорциональны плотностям и что поэтому и приращения упругости, происходящие от одинаково возросшей теплоты, пропорциональны плотностям» [2, с. 285].*

Следует отметить, что связь между плотностью воздуха и его давлением в той форме, как это теоретически обосновано Бернулли в его теореме, была экспериментально установлена еще Амонтоном в 1702 г.<sup>26</sup> Но была ли эта работа известна Д. Бернулли, сказать трудно, так как ссылок на нее в «Гидродинамике» нет.

Эйлер Леонард  
(1707—1783)



Швейцарский математик, механик и физик. Родился в Базеле (Швейцария). Образование получил в Базельском университете, который окончил в 1724 г. С 1727 г. живет и работает в Петербурге. Член Петербургской Академии наук. С 1741 по 1766 г. работает в Берлинской Академии наук. С 1766 г. и до конца жизни вновь живет и работает в Петербурге. В предыстории термодинамики остался как один из выдающихся представителей корпускулярной теории теплоты, а также автор формулы скорости звука в упругой среде, развитие которой в дальнейшем сыграло большую роль в экспериментальном и теоретическом исследовании адиабатического процесса.

Набросок элементов кинетической теории теплоты, развитой Д. Бернулли в его «Гидродинамике», мог бы быть противопоставлен в ряде пунктов теории теплорода, если бы его идеи получили широкое распространение. Между тем этого не случилось. Замечательные идеи швейцарского физика не только не нашли продолжателей, если не считать Ломоносова, но и были основательно забыты. О них вспомнили только спустя более 100 лет, когда десятая часть «Гидродинамики» была переведена в 1857 г. на немецкий язык и опубликована в «Анналах» Погендорфа<sup>27</sup>.

В том же 1738 г., когда была опубликована «Гидродинамика» Д. Бернулли, вышло в свет сочинение «Диссертация об огне»<sup>28</sup>, написанное 27-летним Л. Эйлером. В этой работе, получившей премию Парижской Академии наук, Эйлер излагает свои физические воззрения на природу огня и теплоты. Взгляды Эйлера по этим вопросам вытекают из его общефилософских и механических концепций, которые он развивал в этот период<sup>29</sup> и которыми руководствовался затем в течение всей своей дальнейшей научной деятельности.

Исходя из основного принципа, что явления природы определяются материей и движением, он считал, что «теплота состоит в некотором движении мельчайших частичек тел»<sup>30</sup>. Однако в отличие от Д. Бернулли Эйлер не развивает широко эту концепцию. Это объясняется тем, что специально вопросами теории теплоты Эйлер не занимался и рассматривал этот вопрос лишь в плане общенаучном и методологическом. С этой точки зрения важно отметить, что он был первым, кто распространил действие закона сохранения количества движения на тепловые явления:

*«Без уменьшения в одном теле в другое теплота перейти не может, так как сколько внутреннего движения, в котором теплота состоит, в другое тело переходит, столько же в первом исчезнуть должно, как опыты достаточно показывают и законы движения устанавливают»<sup>31</sup>.*

Кажется странным, что великий математик, блестяще развивавший сложнейшие проблемы механики, широко применявший в своих работах теорему живых сил, не распространил лейбницевскую трактовку закона сохранения механического движения на тепловое движение частичек тел и не создал тем самым предпосылок для развития корпускулярной гипотезы на энергетической основе. Этому факту можно найти объяснение, если просле-

<sup>26</sup> См.: Amonton G. On the effect of heat on air. Philosophical Transactions (4), 1707.

<sup>27</sup> См.: Poggendorf's Annalen, 1857, Bd. 99, S. 315.

<sup>28</sup> См.: Recueil des pièces qui ont remporté les prix de l'Acad. Royale des Sciences.

<sup>29</sup> См. обстоятельную работу: Минченко Л. С. Физика Эйлера.—Труды института истории естествознания и техники АН СССР (ТИИЕиТ), 1957, т. 19, с. 221—270.

<sup>30</sup> Труды ТИИЕиТ, 1957, т. 19, с. 262.

<sup>31</sup> Там же.



дить за тем, какую роль играл закон сохранения механического движения в физическом мировоззрении Эйлера. В цитированной выше работе Минченко показано, что этот закон выступал у Эйлера лишь как некий философский принцип, вытекающий из принципа античных натурфилософов «из ничего ничего не бывает». Именно этим можно объяснить то обстоятельство, что он не усматривал в законе сохранения механического движения глубокого физического содержания. Этим также объясняется и то, что, высказываясь в некоторых своих работах в пользу лейбницевской трактовки понятия «силы» («живая сила»  $mv^2$ ) и используя лейбницева «живую силу» при решении различных механических задач, Эйлер тем не менее не видел и в теории Лейбница никакого физического содержания.

Приступая к своим исследованиям природы тепловых явлений, великий русский ученый-энциклопедист М. В. Ломоносов уже мог опираться на определенную сумму знаний и представлений в области «корпускулярной механики». Он был знаком с трудами Р. Бойля, знал исследования Л. Эйлера и Д. Бернулли. Однако в отличие от своих предшественников и современников Ломоносов пошел значительно дальше в последовательной разработке корпускулярной гипотезы, чем они. Суммировав и творчески развив предшествующие идеи и представления, он создал стройную кинетическую теорию теплоты, качественно превосходящую все то, что было сделано до него. Поэтому Ломоносова можно по праву считать одним из основоположников молекулярно-кинетической теории теплоты на начальной стадии ее развития.

В набросках и планах будущих своих работ, собранных под общим заголовком «276 заметок по физике и корпускулярной философии», составленных в период 1741—1743 гг., содержатся заметки, из которых видно, что Ломоносов имел намерение на основе «корпускулярной философии» объяснить различные физические и химические явления, в том числе и тепловые. Систематическое развитие эти взгляды получили в нескольких работах, в частности в диссертации «Опыт теории о нечувствительных частицах тел и вообще о причинах частных качеств» [29, с. 169]. Пятая глава этой работы содержит первый набросок ломоносовской теории тепла, позже обоснованной всесторонне в его важнейшей работе «Размышление о причине теплоты и стужи» [30, с. 56].

### Развитие корпускулярной гипотезы о природе теплоты в работах Ломоносова

Рассмотрим некоторые из идей, высказанных Ломоносовым в этой работе, которая, согласно традициям того времени, вначале была доложена автором на заседании Конференции Академии наук 21—25 января 1745 г. Целью доклада было показать, что «имеется достаточное основание теплоты в движении какой-то материи». Ломоносов объясняет такие явления, как плавление,

испарение, теплопроводность и др. Вот, например, его объяснение теплопроводности:

*«Если более теплое тело А находится в соприкосновении с другим телом В, менее теплым, то находящиеся в точках соприкосновения частицы тела А, вращаясь быстрее, чем соседние с ним частички тела В, более быстрым вращением ускоряют вращательное движение частиц тела В, т. е. передают им часть своего движения; столько же движения уходит от первых, столько прибавляется у вторых; т. е. когда частицы тела А ускоряют вращательное движение частиц тела В, то замедляют свое собственное. Вследствие этого, когда тело А при соприкосновении нагревает тело В, то само охлаждается» [30, с. 83].*

Далее он объясняет тепловое расширение тел, процесс плавления твердого тела и др. Ломоносов останавливается и на таком вопросе, как возможность существования наивысшей и наинизшей температуры. По этому поводу он говорит:

*«Нельзя назвать какую-нибудь столь большую скорость движения, чтобы нельзя было мысленно представить себе другую, еще большую. Поэтому невозможна и высшая степень теплоты. Наоборот, то же самое движение может уменьшаться до того, что тело наконец окажется в полном покое и никакое дальнейшее уменьшение движения не сможет последовать; следовательно, по необходимости высшая степень холода для тел должна состоять в абсолютном покое частиц» [30, с. 89].*

Таким образом Ломоносов приходит к выводу о необходимости существования абсолютного нуля температур. Вопрос о существовании самой низкой температуры еще до Ломоносова обсуждался в некоторых работах западноевропейских естествоиспытателей. То, что такая температура должна обязательно существовать, утверждал, например, Амонтон в конце XVII в. Однако обосновать это свое утверждение сколько-нибудь убедительно он не смог, полагая, что, вероятно, это та температура, *«при которой воздух теряет всю свою упругость»*. Ломоносов же впервые в истории физики дал теоретическое обоснование с помо-

---

Ломоносов Михаил Васильевич  
(1711—1765)

Русский ученый-энциклопедист. Родился в д. Машанинской Архангельской губ. Образование получил вначале самостоятельно, затем в Московской славяно-греко-латинской академии (с 1731 г.). С 1736 по 1741 г. изучает физику, химию и горное дело в Германии. С 1745 г. академик и профессор химии в Петербургской Академии наук. Инициатор и организатор Московского университета (1755). Один из основоположников молекулярно-кинетической теории на ранней стадии ее развития. Его работы, направленные против теории теплорода, сыграли большую роль в формировании современных взглядов на природу теплоты.



щью «корпускулярной философии» этого вопроса. Эта его трактовка абсолютного нуля температур в своей основе подтвердилась при дальнейшем развитии молекулярно-кинетической теории.

Та модель молекул и характера их взаимодействия между собой и стенками сосуда, которыми оперирует элементарная кинетическая теория газов, также была предложена Ломоносовым в работе «Опыт теории упругости воздуха» [30, с. 105]. Так, в § 7 читаем:

*«Мы принимаем... и нисколько не сомневаемся, что частицы воздуха — именно те, которые производят упругость, стремясь отойти друг от друга, — лишены всякого физического сложения и организованного строения... их по справедливости следует назвать атомами»* [30, с. 113].

В § 11 «Прибавлений к размышлениям об упругости воздуха» Ломоносов дает «корпускулярное» обоснование закона Бойля — Мариотта, который формулирует следующим образом: *«Упругости воздуха будут обратно пропорциональны объемам, или, что то же, пропорциональны плотностям»* [30, с. 159].

Сопоставляя идеи Ломоносова с идеями его предшественников и современников, можно видеть, что в своих трудах русский ученый глубже и последовательнее развивал корпускулярную гипотезу теплоты, обогатив ее новыми представлениями.

Между тем Ломоносов не встретил сочувствия и понимания своих коллег по Академии наук, так же как и среди многих зарубежных ученых, хотя некоторые из них и ссылались на его труды. Это можно объяснить не только недопониманием его идей, но и их новизной, оригинальностью, тем, что они во многом опередили дальнейшее развитие молекулярно-кинетической теории. И это несмотря на то, что в XVIII в. к учению античных атомистов обращаются многие философы и естествоиспытатели, пытаются согласовать атомистику с механическими концепциями Ньютона и на этой основе объяснить различные явления природы.

## § 4. Борьба двух концепций о природе теплоты

### Борьба Ломоносова и Лавуазье против концепции «невесомых флюидов»

Уже с середины XVIII в. в научной литературе появляются высказывания против теории флогистона, а затем и против теории теплорода. Вся метафизическая концепция «невесомых флюидов» начинает подвергаться сомнению. Это положило начало длительной дискуссии между приверженцами двух концепций о природе теплоты. В защиту корпускулярной гипотезы выступили Ломоносов и французский химик А. Лавуазье.

В § 28 упомянутой выше работы «Размышление о причине теплоты и стужи» Ломоносов пишет:

*«Таким образом, мы доказали a priori и подтвердили a posteriori, что причину теплоты является внутреннее вращательное движение связанной мате-*

рии; теперь переходим к рассмотрению мнений, которые большинство современных ученых высказывают относительно теплоты. В наше время причина теплоты приписывается особой материи, которую большинство называют теплотворной... Это мнение в умах многих пустило такие глубокие корни и настолько укрепилось, что повсюду приходится читать в физических сочинениях о внедрении в поры тел названной выше теплотворной материи...

Поэтому мы считаем нашей обязанностью подвергнуть эту гипотезу проверке» [30, с. 39—41].

Ломоносов последовательно шаг за шагом опровергает доводы сторонников теории теплорода, объясняя одновременно корпускулярной гипотезой многие из тепловых явлений, считавшиеся опытной основой этой теории. Так, например, считалось, что при нагревании тел теплород, поглощаясь телом, приводит к увеличению его веса. Ломоносов замечает по этому поводу, что он мог бы согласиться с этим,

*«если бы было так же легко как предположить, так и показать, чем именно теплотворная материя загоняется во внезапно нагревающиеся тела. Каким образом, спрашивается, в самую холодную зиму... или в самой холодной морской глубине, где, согласно этой гипотезе, теплотворной материи почти совершенно нет, порох, зажженный малейшей внезапно зародившейся искрой, вспыхивает вдруг огромным пламенем? Откуда и в силу какой удивительной способности материя эта мгновенно стягивается в одно место? Это противоречит прежде всего опыту, а затем здравому смыслу»* [30, с. 41—43].

Ломоносов опровергает и другие доводы сторонников теории теплорода. Он приходит к выводу:

*«Нельзя приписывать теплоту тел сущению какой-то тонкой специально для того предназначенной материи, но что теплота состоит во внутреннем вращательном движении связанной материи нагретого тела»* [30, с. 53].

Начатая Ломоносовым борьба против теорий флогистона и теплорода была продолжена Лавуазье. Спустя 17 лет французский химик создал новую теорию горения, положившую конец господству теории флогистона. Подробнее об этом см. [10].

### Исследования Лавуазье и Лапласом тепловых явлений

Исследования процесса горения, естественно, должны были привести и действительно привели Лавуазье к изучению тепловых явлений, начатому им совместно с П. Лапласом в 1779 г.

Опытами Рихмана и Блэка была подготовлена почва для калориметрических исследований, которые, по сути дела, к 80-м годам XVIII в. были еще в зачаточном состоянии. Понимая всю необходимость и важность точных калориметрических измерений, Лавуазье и Лаплас начали свои исследования с разработки достаточно надежного калориметра. Они разработали конструкцию так называемого ледяного калориметра (рис. 9), с помощью которого и выполнили большую часть своих совместных экспериментов. В последующие годы этот прибор сослужил хорошую службу многим физикам, работавшим в области калориметрии.

Несмотря на то что область научных интересов Лапласа в рассматриваемое время стояла несколько в стороне от проблем

физики и химии, он тем не менее принял приглашение Лавуазье о сотрудничестве и непосредственно участвовал во всех экспериментах. В одном из писем к Лангранжу (от 21 августа 1783 г.) Лаплас писал, что не знает, «*каким образом дал себя вовлечь в работу по физике... но я не мог устоять против настояний моего друга*

*Лавуазье, который вкладывает в совместную работу столько обаяния и ума, сколько я мог бы лишь пожелать» [19].*

Используя метод ледяного калориметра, Лавуазье и Лаплас провели определение удельных теплоемкостей, теплот сгорания и скрытых теплот для разных веществ. При этом за единицу количества теплоты они принимали то ее количество, которое превращало 1 кг

Рис. 9. Калориметр Лавуазье и Лапласа

льда при  $0^{\circ}$  в воду той же температуры. Эта единица соответствовала 80 ккал.

Оба французских ученых, видимо, первыми поняли физическую сущность самого понятия теплоемкости. Именно, анализируя опыты своих предшественников, они отмечают, что вычисление теплоемкостей вовсе не связано с полным количеством теплоты, содержащимся в данном теле:

*«Опыты дают сведения только об отношении количества теплоты, которые необходимы для повышения температуры на равное число градусов. Поэтому теплоемкости, которые мы определили, говоря точно, являются не чем иным, как отношением дифференциалов абсолютных количеств теплоты» [19].*



Лавуазье Антуан Лоран  
(1748—1794)

Французский химик. Родился в Париже, где окончил юридический факультет университета. Одновременно изучал химию и физику. С 1772 г. член Парижской Академии наук, в которой занимался различными техническими проблемами, а позже — вопросами химии и физики.

В предыстории термодинамики остался как автор проведенных совместно с Лапласом калориметрических исследований и созданных для этой цели оригинальных приборов. Известен также своими выступлениями против теории флогистона.

Помимо определения удельных теплоемкостей твердых тел Лавуазье и Лаплас сделали попытку измерить и теплоемкости газов. Для этой цели они пропускали некоторое известное количество газа через ледяной калориметр. Зная температуру газа до впуска в прибор и после выхода из него, а также вес образовавшейся воды, они вычисляли искомую теплоемкость.

Однако полученные этим методом результаты, как было показано позже другими исследователями, оказались весьма приближенными.

Усовершенствовав свой метод ледяного калориметра, Лавуазье и Лаплас провели также серию исследований количества теплоты, выделяющейся при химических реакциях, заложив тем самым начало термехимии. При этом было установлено важное положение, согласно которому для разложения соединения на составные части необходимо затратить столько теплоты, сколько ее выделяется при образовании этого соединения из его составных частей.

Не останавливаясь на других экспериментах Лавуазье и Лапласа в области тепловых явлений, как не имеющих непосредственного отношения к предыстории термодинамики, рассмотрим их точку зрения на природу теплоты.

Совершенно естественно, что, изучая тепловые явления, они не могли оставить этот вопрос в стороне. И действительно, как в упоминавшихся выше работах, так и в ряде других («О действии теплорода на твердые тела», «О переходе твердых тел в жидкое состояние под действием теплорода») они довольно обстоятельно обсуждают сущность теплоты.

В «Мемуаре о теплоте» говорится, что *«тела содержат различное количество теплоты при одинаковых температурах»* и что *«имеется уже немало измерений теплоемкости и теплосодержания»*,

*Лаплас Пьер Симон*  
(1749—1827)

Французский математик и физик. Родился в местечке Бомон в Нормандии. С 1785 г. член Парижской Академии наук. С 1776 г. профессор Парижской военной школы. Один из основателей знаменитых Нормальной и Политехнической школ. С 1790 г. директор Палаты мер и весов.

В предыстории термодинамики остался как соавтор Лавуазье в проведении калориметрических исследований. Ему также принадлежат работы по теории капиллярности, введение адиабатической поправки в формулу скорости звука и вывод барометрической формулы



но все эти определения, хотя и весьма остроумны, основаны на гипотезах, которые требуется еще проверить большим количеством экспериментов» [19].

Анализируя известные им тепловые явления, Лавуазье и Лаплас не высказываются определенно в пользу какой-либо из двух конкурирующих точек зрения на природу теплоты. «Возможно, что обе теории справедливы одновременно», — замечают они. Оба ученых считают, что теория теплорода имеет определенное эвристическое значение и объясняет многие факты удовлетворительно. Но наряду с этим они пытаются найти и более убедительное обоснование корпускулярной гипотезе. Они справедливо видят фундамент этой гипотезы в принципе сохранения живых сил, полагая, что *«теплота есть живая сила, происходящая от неощутимых движений молекул газа»*.

Говоря о работах Лавуазье, нельзя не отметить общую методологическую непоследовательность его точки зрения на флюидную концепцию вообще. Последовательно шаг за шагом и при том весьма аргументированно опровергая теорию флогистона, Лавуазье не проявил такой последовательности в борьбе с теорией теплорода, и это несмотря на то, что многие аргументы против первой теории могли бы с успехом быть им использованы и против второй. В этом отношении мировоззрение Ломоносова, упорно изгонявшего «невесомые флюиды» как из физики, так и из химии, отличалось гораздо большей целостностью и последовательностью.

Работы Лавуазье, составившие эпоху в химии, не прошли бесследно и для физики. Несмотря на «резко критическое отношение» к корпускулярной гипотезе, его борьба против теории флогистона вольно или невольно заставляла физиков задумываться над реальным смыслом тех гипотетических начал, которые продолжали господствовать в физике. Философское, методологическое значение исследований великого французского химика в том, что он сделал следующий после Ломоносова решающий шаг на пути к разрушению всей метафизической концепции «невесомых флюидов».

Какое влияние оказало крушение теории флогистона на теорию теплорода? Можно ли утверждать, что доказательство несостоятельности теории существования материального начала огня оказало существенное влияние на мировоззрение сторонников существования материального начала теплоты в том смысле, что заставило последних отказаться от теории теплорода? Подобного вывода мы сделать не можем. Последующее развитие учения о теплоте показало, что, хотя в общефилософском плане исследования Ломоносова и Лавуазье и положили начало крушению всей концепции «невесомых», тем не менее в этот период они не подорвали устоев теории теплорода. Более того, можно согласиться с А. Я. Кипнисом, писавшим, что устранение флогистона привело «к очищению вещественной теории теплоты от аристотелевского представления о стихийном огне. В результате теория теплорода приобретает законченный вид и в известных рамках становится

удовлетворительной научной теорией, охватывающей большинство тепловых явлений, разумеется, взятых вне связи с другими формами движения» [23, с. 18].

Крушение теории теплорода произошло значительно позже, только в середине XIX в., в связи с открытием принципа эквивалентности теплоты и работы, хотя первые экспериментально обоснованные указания на несостоятельность этой теории появились гораздо раньше.

## § 5. Экспериментальные исследования природы теплоты

### Опыты Румфорда и Дэви, их историческая оценка

Одно из основных положений теории теплорода заключалось в утверждении, что теплород — несоздаваемое и неуничтожимое вещество и потому общее его количество в данной системе тел должно оставаться неизменным. В силу тех или иных причин он мог лишь перераспределяться между телами. В частности, это перераспределение происходило и при трении тел, в результате чего они нагревались. Удовлетворительное объяснение этому явлению теория теплорода не находила. Объяснение же образования тепла при трении тем, что теплород «выжимается» из пор трущихся тел при их тесном контакте друг с другом, было весьма искусственным и неубедительным. Именно поэтому некоторым ученым казалось, что можно было ожидать, что несостоятельность теории теплорода обнаружится именно в этом пункте.

Правда, защитники вещественной теории теплоты могли бы дать и иное, казавшееся более правдоподобным, объяснение явлению образования тепла при трении. Это объяснение сводилось

*Румфорд Томпсон Бенджамин*  
(1753—1814)

Американский физик, инженер и политический деятель. Родился в г. Вобарне (штат Массачусетс). Хорошее домашнее образование прило ему любовь к точным наукам. Некоторое время работал сельским учителем. С 1776 г. живет в Англии, выполняя государственные поручения и одновременно занимаясь экспериментальной физикой. С 1784 г. живет в Баварии, находясь на военной службе и занимая ряд ответственных постов, в том числе пост военного министра. В Баварии получил титул графа Румфорда. С 1778 г. член Лондонского королевского общества. Один из организаторов Королевского института. В предыстории термодинамики остался как автор экспериментальных исследований о природе теплоты.





бы к тому, что трение каким-то образом перемещает теплород из окружающей среды в трущиеся тела, причем таким образом, что он переходит всегда от тела с менее высокой температурой к телу, температура которого выше.

Возможны были и другие варианты объяснения указанного явления. В частности, можно было предположить, что трение изменяет свойства трущихся тел, вследствие чего теплоемкость их уменьшается. Тогда опять-таки при неизменном количестве теплорода в телах их температура будет повышаться.

Искусственность всех подобных объяснений не могла не вызвать сомнений у всякого непробудившего физика, а тем более у тех из них, кто был вообще противником теории теплорода. Отсюда ясно, что эксперименты, ставившие своей целью детальное изучение явления образования тепла при трении, и проверка указанных выше (или же им подобных) объяснений могли быть решающими в судьбе теории теплорода. Это обстоятельство хорошо понимал Румфорд, когда приступил к своим известным опытам в области тепловых явлений.

Бенжамен Томсон, вошедший в историю науки под именем графа Румфорда, был выдающимся человеком своей эпохи. Широко образованный инженер, он был также блестящим организатором, политическим деятелем и в не меньшей мере великолепным ученым. Главная область его научных интересов — тепловые явления, изучению которых он отдавал свой досуг на протяжении многих лет.

В своем сочинении «Исторический обзор различных экспериментов», которые автор проводил в разное время относительно теплоты, Румфорд пишет следующее:

*«Постановка и проведение опытов в области теплоты всегда было моим приятным занятием. Уже с давних пор этот предмет овладел моим вниманием, с тех пор, как я семнадцатилетним юношей прочел превосходную книгу Бургава об огне. В последующие годы, несмотря на то, что мои многочисленные обязанности отрывали меня от этого, я все же время от времени возвращался вновь к занимавшему меня вопросу...»*

*«Эта многолетняя привычка помогла мне уяснить многое из того, что имело отношение к теплоте и ее действиям. И я страстно желал провести эксперименты, которые подтвердили бы мои выводы»<sup>32</sup>.*

В 1778 г. Румфорд, работая в мюнхенском арсенале, обратил внимание на то обстоятельство, что пушечный ствол от холостых выстрелов нагревался сильнее, чем при выстрелах снарядами. Размышляя над этим фактом, он никак не мог согласовать его с теорией теплорода, и уже тогда у него зародились сомнения в ее правильности. С тех пор, по словам Румфорда, «*постоянно в центре моего внимания стоял всегда один и тот же вопрос: что такое теплота?»<sup>33</sup>.*

Размышляя много лет над этим вопросом, Румфорд понял, что ключ к его решению нужно искать в явлении образования

<sup>32</sup> Mémoires sur la chaleur par le Conte de Rumford. Paris, 1804, S. X.

<sup>33</sup> Там же, S. 50.

тепла при трении. В «Историческом обзоре...» он описывает ход своих мыслей, которые в конечном счете привели его к постановке известного эксперимента:

*«Я представлял себе, что если тепловое вещество действительно существует, то тогда совершенно непонятным остается такой факт: каким образом может происходить непрерывно теплообмен между системой изолированных тел или отдельным телом с окружающими их телами, без того, чтобы тепловое вещество в конце концов не исчерпалось и полностью не перешло бы от нагретого тела к холодному...»*

*«Известно, что при трении твердых поверхностей друг о друга обе они сильно нагреваются. Может ли эта теплота выделяться без ограничения? Следовательно, необходимо было поставить решающий эксперимент»<sup>34</sup>.*

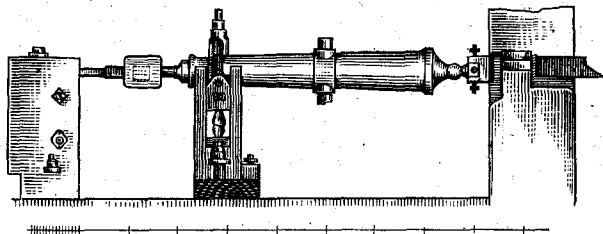


Рис. 10. Опыт Румфорда

В необходимости такого эксперимента его убеждали и те наблюдения, которые он почерпнул, наблюдая процесс сверления пушечных стволов в мюнхенском арсенале: количество теплоты, выделявшейся даже при кратковременном сверлении, всегда было столь необычно велико, что не могло не вызывать удивления человека, мало-мальски знакомого с современным ему состоянием теории теплоты. В данном случае источник тепла казался просто неисчерпаемым.

В 1798 г. Румфорд производит классический эксперимент, ставивший своей целью доказать практическую неисчерпаемость теплоты, образующейся при трении.

Для опыта был отлит пушечный ствол с высверленным внутри него каналом. В канал вводилось тупое сверло, плотно прилежавшее к его стенкам, и с помощью конного привода приводилось во вращение с частотой 32 об/мин (рис. 10). За короткое время температура внутри канала поднималась до 70 °С. Уже один этот факт находился в явном противоречии с теорией теплоты. Для того чтобы окончательно лишить защитников этой теории их аргументов, Румфорд производит еще два эксперимента: в одном из них он доказывает равенство теплоемкостей сплошного куска металла и металлических стружек, образовавшихся при его сверлении. Для этой цели равные по весу кусок металла и металлические стружки нагревались до одной и той

<sup>34</sup> Memoires sur la chaleur par le Conte de Rumford. Paris, 1804, S. 4.

же температуры и помещались в два сосуда, в которых была налита вода одинаковой температуры и равной массы. После измерений оказалось, что температура воды в обоих случаях повысилась одинаково.

Второй эксперимент ставил своей целью опровергнуть утверждение защитников вещественной теории теплоты о том,

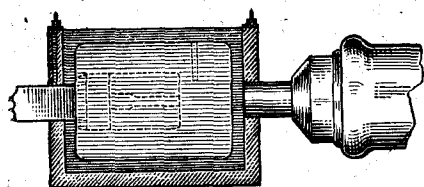


Рис. 11. К опыту Румфорда

что при сверлении теплород перемещался из воздуха в металл. Для этой цели цилиндрический ствол весом 112,13 фунта помещался в ящик с водой, которая изолировала его от окружающего воздуха (рис. 11). В таких условиях, сверля болванку тупым сверлом, Румфорд через два с половиной

часа довел воду в ящике до кипения. *«Изумление окружающих, — вспоминал он позже, — увидевших, что такая масса воды закипает без огня, было неописуемым»*<sup>35</sup>.

25 января 1798 г. Румфорд сделал доклад в Лондонском Королевском обществе, изложив свои эксперименты и выводы, к которым они приводили. В том же году этот доклад был опубликован в «Philosophical Transactions»<sup>36</sup> и вскоре переведен на немецкий язык<sup>37</sup>.

Румфорд понимал важность своих экспериментов для защиты аргументации сторонников корпускулярной теории теплоты. *«Я должен признать, — говорил он, — что результаты всех моих экспериментов не приводят ни к какому иному выводу, как только к представлению о теплоте, известному еще со старых времен. Это представление основано на предположении, что теплота не что иное, как колебательное движение частичек тела»*.

Румфорд, следуя идеям своих предшественников (Лейбница, Д. Бернулли, Лавуазье), пытается распространить принцип сохранения живых сил из области механики на область тепловых явлений. Из работ американского ученого видно, что он, по-видимому, представлял себе, что определенному количеству механической «силы» должно соответствовать определенное количество теплоты. Согласно данным Румфорда, для приведения в состояние кипения 26,58 фунта воды, имеющей начальную температуру 0°, необходимо затратить мощность в 1 л. с. Если сопоставить это с расчетом Д. Уатта, согласно которому с помощью 1 л. с. можно поднять в течение 1 мин на высоту одного фута 33 000 фунтов воды, то отсюда можно легко вычислить механический (по старой терминологии, динамический) эквива-

<sup>35</sup> An inquiry concerning the course of the heat which is excited by friction. Philosophical Transactions, (A), 1798, v. 88, p. 95.

<sup>36</sup> См.: Philosophical Transactions, (A), 1798, v. 88, p. 95.

<sup>37</sup> См.: Rumford. Kleine Schriften — politischen, ökonomischen und philosophischen Inhalts. Weimer, 1805, Bd. II, S. 353—388.

лент теплоты, для которого получается значение, равное 340 ккс·м/ккал.

Полученное значение эквивалента значительно меньше того, каким пользуются в настоящее время. Оно и не могло быть иным, поскольку калориметрические измерения Румфорда были весьма несовершенны. Дело, конечно, не в точности вычислений, а в принципиальной стороне вопроса: безусловно, Румфорд был весьма близок к открытию принципа эквивалентности теплоты и механической работы, но решающего шага он все же не сделал. Этот шаг — заслуга других ученых.

Среди экспериментальных работ, ставивших своей целью доказательство несостоятельности вещественной теории тепла, вслед за Румфордом обычно упоминаются опыты английского физика и химика Г. Дэви, поставленные им в 1799 г. и в том же году опубликованные в юношеской работе «Исследования о теплоте, свете и их сочетаниях»<sup>38</sup>. Оставляя историческую оценку этих опытов Дэви на конец данного параграфа, рассмотрим кратко их сущность.

В упомянутом сочинении Дэви пишет о причинах, побудивших его заняться вопросом теории теплоты, а также о самих экспериментах следующее:

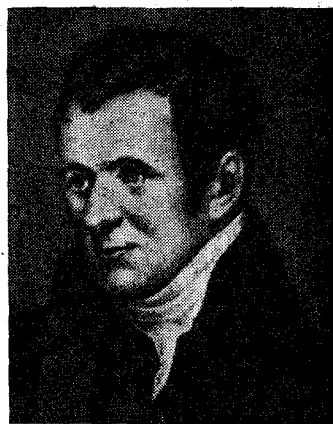
*«Особенное состояние тел — твердое, жидкое и газообразное, по мнению сторонников существования теплородной жидкости, зависит от ее количества, входящего в состав тел... Это вещество составляет, по их предположению, причину отталкивания. Думая, что открытие действительной причины отталкивательной силы чрезвычайно важно для науки, я пытался с помощью опытов исследовать этот отдел химии; опыты привели меня к заключению, что теплород не существует».*

Дэви следующим образом описывает свои опыты:

---

*Дэви Гемфри*  
(1778—1829)

Английский физик и химик. Родился в Пензансе (Англия). С 1795 г. ученик аптекаря в том же городе. С 1798 г. химик Клифтонского Пневматического института. С 1802 г. профессор Королевского института, с 1820 г. президент Лондонского Королевского общества. В предыстории термодинамики остался как автор теоретических и экспериментальных исследований о природе теплоты.



*«Я достал два ледяных параллелепипеда, температура которых была 20° F... и проволочками прикрепил их к двум железным брускам. Поверхности кусков льда особыми механизмами были приведены в соприкосновение и в продолжение минуты терлись очень быстро одна о другую. Лед почти весь превратился в воду, которую я собрал и температура которой оказалась 35° после того, как она простояла несколько минут в более холодной атмосфере. Трение производилось единственно льдом и таяние совершалось только на поверхностях льда» [82, р. 29].*

В примечании он указывает, что результат опыта не изменился бы, если бы вместо льда было взято другое легкоплавкое вещество. Дэви отмечает, что результат опыта находится в явном противоречии с теорией теплорода, согласно которой теплоемкость льда должна уменьшиться, поскольку вода имеет температуру выше температуры льда. Однако хорошо известно, говорит он, что теплоемкость воды больше теплоемкости льда.

*«Не менее ясно,— пишет далее Дэви,— что температура в этом случае не может повышаться вследствие соединения льда... с кислородом воздуха, поскольку лед не имеет средства к кислороду» [82, р. 31].*

Защитникам теплорода этот опыт не показался достаточно убедительным, потому что не исключена возможность изменения тел трением таким образом, что они могли стать способными извлекать теплоту из соприкасающихся с ними тел. Для доказательства несостоятельности этого аргумента Дэви производит указанный эксперимент в новом варианте, по его мнению, более убедительном [82, р. 34]. Он приходит к выводу, что его опыты доказывают, что теплород как самостоятельная субстанция не существует и что природа теплоты заключается в непрерывном колебательном движении частиц твердых тел, при этом с тем большими скоростями и амплитудами, чем сильнее нагрето тело. Эта точка зрения на теплоту получила у Дэви дальнейшее развитие в его «Элементах химической философии», где имеется специальная глава, посвященная тепловым явлениям<sup>39</sup>. В этом произведении, зрелом и содержащем много оригинальных идей, Дэви значительно ушел вперед в своей критике теории теплорода и разработке представлений о теплоте как роде движения по сравнению с юношеской работой 1799 г.

Опыты Румфорда и Дэви во многих работах по истории науки трактуются как решающие (особенно Румфорда) в судьбе теории теплорода, как опыты, убедительно показавшие несостоятельность вещественной теории тепла.

Представляется интересным проследить в этом плане историческую оценку экспериментов Румфорда и Дэви.

Прежде всего отметим, что в физической литературе первых десятилетий XIX в. об этих экспериментах даже не упоминается, за редким исключением. Те же авторы, которые упоминали о них,

<sup>38</sup> См.: Davy H. On Essay on the Heat, Light and Combinations of Light. Contributions to Physical and Medical Knowledge, principally from West of England, Collected by Thomas Beddoes, 1799, p. 10. См. также: [82, р. 9—86].

<sup>39</sup> См.: Davy H. Elements of chemical philosophy. London, 1807, p. 69—98.

делали это без всяких комментариев, не рассматривая эти опыты как убедительное свидетельство против теории теплорода. Так, Ж. Био в своем курсе физики пишет:

*«Когда Румфорд... исследовал металлические опилки, образовавшиеся при сверлении бронзовой пушки, то выяснилось, что они имеют одинаковую с бронзой теплоемкость, несмотря на то что при их образовании выделилось очень большое количество тепла; отсюда можно заключить, что теплота находилась только между твердыми частицами бронзы, которые отделились при сверлении от сплошного металла»<sup>40</sup>.*

Никто из ученых, занимавшихся разработкой вопросов теплоты, не приводил каких-либо сведений об экспериментах Румфорда и Дэви. Ссылок на них мы не находим ни у Лапласа, ни у С. Карно и Пуассона, ни у Клапейрона. П. Тэт в своем трактате о теплоте, говорит, что эти опыты

*«оставались тогда почти незамеченными, их рассматривали, может быть, как остроумные мысли, но не считали достойными утруждать внимание философов. Лишь не ранее времени Джоуля, около 1840 г., на них обратили внимание и отдали им ту справедливость, которую они заслужили по своему истинному значению»* [56, с. 34].

И действительно, первые упоминания об опытах Румфорда и Дэви как экспериментальных доказательствах несостоятельности вещественной теории теплоты встречаются в тех работах, где устанавливается и развивается принцип эквивалентности теплоты и работы (Джоуль, В. Томсон, Р. Клаузиус и др.). Были ли эти опыты действительно столь доказательными, как это изображалось впоследствии?

В действительности дело обстояло не совсем так. На это обстоятельство впервые обратили внимание, по-видимому, В. Томсон и П. Тэт.

Вот что писал по этому поводу В. Томсон в своей статье «Теплота» в Британской энциклопедии издания 1878 г.:

*«Румфорд не дал логически стройного убедительного свидетельства против вещественной теории тепла. Он лишь дал ту экспериментальную основу, которая позволила бы это сделать с абсолютной уверенностью...»*

Говоря здесь же об опытах Дэви, Томсон указывает, что *«логика Дэви оказалась ошибочной точно в том же пункте, что и у Румфорда»* [85, V. III р. 124].

Приведем оценку опыта Румфорда, данную П. Тэтом в его книге «Теплота»:

*«Сторонники теории теплорода объясняли образование тепла при трении тем, что при трении происходит частичное образование из массивного куска металла опилок (металлического порошка) и, следовательно, уменьшение их теплоемкости. Ибо при уменьшении теплоемкости тело должно отдать часть своей теплоты; если же оно не отдает, то температура тела повышается. В этом рассуждении все правильно, за исключением одного — допускается, что теплота есть вещество и, следовательно, неуничтожима.*

<sup>40</sup> Biot J. Lerbuch d. Experimental Physik. Halle, 1825, Bd. IV, S. 295.

*Румфорд, поскольку его форма опыта была доказательна, не нашел разницы между теплоемкостями раздробленного металла и того же металла до раздробления. Таким образом, если бы только этот опыт был удовлетворителен — а Румфорд не видел способа сделать его вполне удовлетворительным, — то факт нематериальности теплоты был бы решительно установлен еще в 1798 г.» [56, с. 29—30].*

По-видимому, замечания В. Томсона и П. Тэта остались неизвестными многим из тех авторов, кто писал о теплоте.

Что касается опытов Дэви, описанных в работе 1799 г., то здесь дело обстояло следующим образом. Критикуя опыты Румфорда, ряд английских физиков, в частности Тэт, почему-то не видели порочности опытов Дэви, не видели того факта, что они, по сути дела, ничего не доказывали. Считать, что эти опыты явились «основой динамической теории теплоты», было по меньшей мере странно. Тэт — превосходный знаток истории физики, сам замечательный экспериментатор. Поэтому приходится удивляться, читая его утверждение о том, что «*Румфорд и Дэви, в исходе прошлого столетия, совершенно разными опытами показали решительно, что материальность теплоты не может быть поддерживаема...*» [56, с. 22].

Это сказано после правильной исторической оценки опыта Румфорда. Но вместе с тем Тэт полагает, что Дэви «*был недалек от того, чтобы вся динамическая теория теплоты была в его власти*» [56, с. 486].

Между тем уже в зрелом возрасте, став известным ученым, сам Дэви говорил по поводу своих юношеских экспериментов со льдом:

*«Эти эксперименты были проведены, когда я изучал химию всего лишь четыре месяца, и когда я сам еще не видел ни одного поставленного эксперимента, а также когда вся моя информация была почерпнута из «Химии Никольсона и «Элементов» Лавуазье»<sup>41</sup>.*

Добавим к этому, что Дэви в то время было 19 лет и он только еще мечтал о научной карьере. Позже он говорил, что ряд его юношеских экспериментов нельзя рассматривать иначе, как цепь ошибок и заблуждений.

В 1935 г. в английском журнале «Природа» Эндред опубликовал заметку «Опыты Гемфри Дэви по образованию теплоты трением»<sup>42</sup>, в которой показал, что эти опыты, по существу, ничего не доказывали, так как Дэви просто не мог наблюдать в силу условий эксперимента тех эффектов, о которых он писал. Так, Эндред простым расчетом, основываясь на данных Дэви, показывает, что для того, чтобы оба трущихся куска льда полностью растаяли и температура образовавшейся воды была бы 35° F, необходимо было прижимающее давление не меньше четырех атмосфер. «*Подобный эксперимент, — говорит он, — фантастика*». Говоря об эксперименте с воском, Эндред отмечает, что здесь воск

<sup>41</sup> Цит. по ст.: Harwood W. Davy's Experiments on Heat, Canadian Chemistry and Process Industries, June, 1950, v. XXXIV, № 6, p. 486.

<sup>42</sup> См.: Nature (London), March 9, 1935, v. 135, p. 359—360.

просто не мог растаять и «что действительно этот эксперимент Дэви ничего не доказывает».

«Я думаю, что те физики, которые захотели бы повторить эти эксперименты, столкнулись бы с трудностями, если не с полной невозможностью, получить таким путем некоторые сведения о природе чего-либо»<sup>43</sup> — к такому заключению приходит Эндред.

С этим мнением соглашается и Роллер, который говорит, что «эксперимент Дэви был неспособен дать убедительное доказательство вопроса» [80, p. 86].

Очень обстоятельная критика опытов Дэви, а также их защитников была дана Харвудом в его статье «Опыты Дэви по теплоте»<sup>44</sup>, опубликованной в 1950 г. в канадском химическом журнале. Показывая их научную несостоятельность, Харвуд резко обрушивается на Тэта, обвиняя его в том, что «только слепым предрассудком и ярким шовинизмом можно объяснить его защиту без каких-либо оговорок ранних опытов Дэви»<sup>45</sup>.

Таким образом, мы видим, что в действительности не было никакого резона рассматривать опыты Румфорда, а тем более Дэви, как опыты, ниспровергающие теорию теплорода. До этого ниспровержения было еще очень далеко. Это обстоятельство уже в конце XIX в. хорошо понимали французские авторы курсов по термодинамике, в частности А. Пуанкаре<sup>46</sup> и Г. Липпман<sup>47</sup>.

### Начало исследования теплового излучения. Труды Пикте и Прево

Румфорд и Дэви полагали, что природа теплоты состоит в колебательном движении частичек тел. Они, по сути дела, пытались развить старые идеи Гука на качественно новой основе. Возникает, естественно, вопрос: почему именно колебательное движение, а не поступательное или вращательное, должно составлять, по мысли указанных ученых, сущность теплоты? Ответ на этот вопрос следует искать в успехах волновой теории света и в исследовании свойств теплового излучения.

Еще с давних времен считалось само собой разумеющимся, что свет и теплота взаимно связаны между собой. Вначале такому убеждению способствовало наблюдение, что огонь всегда сопровождается теплом и светом. Позже оно было подкреплено опытами с линзами и зеркалами, с помощью которых можно было, концентрируя солнечные лучи, получить огонь. Естественно, эти факты приводили к заключению о тождественности материальных начал огня и тепла.

<sup>43</sup> Nature (London), v. 135, March 9, 1935, p. 359.

<sup>44</sup> См.: Harwood W. Davy's Experiments on Heat. Canadian Chemistry and Process Industries.

<sup>45</sup> Там же, p. 486.

<sup>46</sup> См.: Poincaré H. Thermodynamique. Paris, 1892, p. 27—28.

<sup>47</sup> См.: Lippmann G. Cours de Thermodynamique. Paris, 1889, p. 3—4.



В XVII в. уже довольно широко было распространено мнение, что свет и теплота, испускаемые раскаленным телом, не просто взаимосвязаны, а являются тождественными явлениями. Это убеждение не было поколеблено опытами флорентийских академиков и опытами Мариотта. Первые, как известно, обнаружили существование «темных» тепловых лучей, распространяющихся от нагретого (но не раскаленного) тела. Что касается Мариотта, то он доказал, что тепловые лучи, сопровождающиеся лучами света, т. е. идущие от раскаленного источника, свободно проходят сквозь прозрачные среды, в то время как тепловые лучи, испускаемые просто нагретым телом («темные лучи»), задерживаются прозрачной стеклянной пластинкой<sup>48</sup>.

Таким образом, уже в опытах Мариотта выявилась весьма существенная разница в поведении световых лучей и «темных» тепловых лучей, что отнюдь не говорило в пользу тождественности обоих явлений. Однако это обстоятельство не привлекло к себе внимания и осталось незамеченным. Пожалуй, только один Гук в это время говорил не о тождестве тепловых и световых явлений, а об их сходстве. Этому выдающемуся ученого и человека можно считать первым, кто усмотрел аналогию в процессах распространения тепла и света.

В первой половине XVIII в. существование тепловых лучей считалось веским аргументом в пользу утверждения о реальном существовании теплового вещества.

В 1778 г. Шееле опубликовал сочинение «Химический трактат о воздухе и огне» [77, N 58], в котором описал некоторые опыты, убедившие его в том, что *«световые лучи не являются носителями лучистой теплоты»* (термин «лучистая теплота» предложен Шееле) и что лучистая теплота обусловлена не нагреванием воздуха, поскольку ее действие не зависит от наличия между нагретым и холодным телами воздушных потоков.

Далее, Шееле показал, что плоское стеклянное зеркало отражает свет, но задерживает теплоту, а металлическое зеркало отражает как свет, так и теплоту. При этом само зеркало не нагревается. Нагревание его наблюдалось только в том случае, если оно было зачернено. Заключение Шееле таково: *«Воспламенение обуславливается действием лучистой теплоты, которая невидима и отлична от огня»* [77, N 58, S. 46].

К таким же выводам относительно лучистой теплоты пришел независимо от Шееле и И. Ламберт, как это видно из его посмертно опубликованного трактата «Пирометрия» (1779). Кроме того, Ламберт доказал экспериментально прямолинейность распространения «темной теплоты» (как он называл тепловое излучение) и обратно пропорциональную зависимость ее интенсивности от квадрата расстояния до источника (рис. 12).

После Шееле исследование теплового излучения вступило в

---

<sup>48</sup> См.: Mariotte E. Essai du chaud et du froid, Oeuvres. Leiden, 1717, t. II, p. 496.

новую фазу и привлекло внимание большого числа физиков в различных странах. Вряд ли все эти исследователи могли себе представить, что благодаря их общим усилиям, тепловое излучение в конечном счете явится важным аргументом в пользу кинетической теории теплоты, а следовательно, фактором, говорящим против теории теплорода. В последующем развитие теории теплового излучения способствовало постепенному процессу «объединения учения о теплоте, а затем термодинамики, оптики и электродинамики, отражающему неразрывную связь в природе тепловых, световых и электромагнитных явлений, казавшихся существенно разнородными на ранних этапах развития физики [15, с. 302].

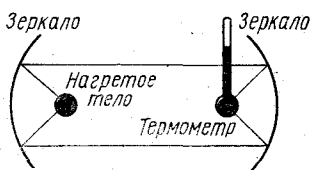


Рис. 12. Опыт Ламберта

Отметим некоторые основные факты в области развития теории теплового излучения, полученные в конце XVIII в. и в первые десятилетия XIX в. и имевшие отношение к развитию взглядов на природу теплоты после опытов Румфорда и Дэви.

Прежде всего следует указать на опыты женеvского профессора Марка Августа Пикте, описавшего в своем сочинении «Опыт об огне»<sup>49</sup> (1790) ряд экспериментов, имевших важное значение для выяснения природы «лучистой теплоты Шееле» и явившихся отправным пунктом теории подвижного равновесия, развитой также женеvским физиком Пьером Прево.

Важнейшими опытами Пикте явились опыты с отражением тепла и холода с помощью вогнутых металлических зеркал, идея которых восходила еще к флорентийским академикам. В фокусе одного из двух параллельно установленных оловянных зеркал помещался сосуд с кипящей водой, служивший источником теплового излучения. В фокусе другого зеркала находился термометр. Второй такой же термометр находился вне зеркала и фиксировал температуру окружающей среды. При соответствующем расстоянии между двумя зеркалами термометр, находившийся в фокусе одного из них, фиксировал повышение температуры (рис. 13). Пикте обратил внимание на то обстоятельство, что если шарик термометра зачернить, то температура повысится еще больше. Попытка Пикте определить скорость распространения тепловых лучей успеха не имела.

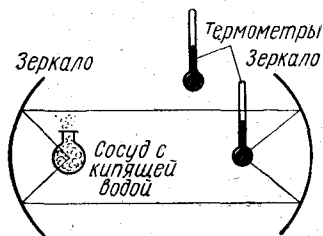


Рис. 13. Опыт Пикте

Опыт, описанный выше, Пикте повторил и с «холодными лучами». Его постановка не была случайной прихотью ученого, а преследовала вполне определенную цель. Дело в том, что еще с XVII в. в науке было распространено мнение о том, что тепло и холод суть два разных

<sup>49</sup> См.: Pictet M. Essai sur le feu. Genève, 1790.

качества, которые и обусловлены разными началами. Отсюда и то противопоставление тепла холоду, которое мы встречаем в трудах Бэкона, Декарта, Бойля и других ученых. Это же представление перешло и в науку XVIII в. Пикте был одним из первых физиков, поставивших под сомнение правильность такого противопоставления. В одном из разговоров о лучистой теплоте со своим коллегой, математиком Бертраном, последний задал ему вопрос: думает ли Пикте, что холод способен отражаться? На это последовал ответ: «Холод — это только недостаток теплоты, а отрицание не может отражаться» [15, с. 312]. Тогда Бертран предложил Пикте произвести совместно соответствующий эксперимент. Они повторили описанный выше опыт с двумя зеркалами с той лишь разницей, что вместо сосуда с кипящей водой в фокус зеркала помещался сосуд со снегом. Термометр, находящийся в фокусе противоположного зеркала, сейчас же реагировал на это понижением термометрической жидкости. Это понижение было значительно большим, когда вместо снега бралась охлаждающая смесь. По этому поводу Пикте писал следующее:

*«Факт был вне сомнения и сначала меня поразил, но некоторое размышление дало мне ключ к объяснению... Всякое нагретое тело находится в состоянии некоторого напряжения... Термометр... может быть рассматриваем как теплое тело относительно любого тела, которое холоднее его; огонь стремится его покинуть, и если он может это сделать, он распространится вокруг термометра в форме лучистой эманации... Если мы поместим в фокусе зеркала не только тело более холодное, чем термометр, но которое по своей природе, как снег или лед, целиком разрушает напряжение огня, приходящего к нему, тогда... наличие холодного тела откроет нечто вроде пропасти в теплоте всей комнаты; она поглотит теплоту термометра, которая придет туда, как в воронку... Опыт, произведенный со снегом, в основе отличается от опыта с шаром или сосудом с кипящей водой только направлением, по которому движется calorическая эманация. В опыте с шаром она движется от шара к термометру... а в опыте со снегом она движется в противоположном направлении, т. е. от термометра к сосуду со снегом; термометр играет относительно куска льда ту же роль, что и шар относительно термометра» [15, с. 313—314].*

Таким образом, Пикте устранил понятие «лучей холода» и доказал, что в действительности во всех случаях имеет место тепловое излучение и что теплота переносится от места более «сильного напряжения» к месту «более слабого» напряжения. Мерой «напряжения теплоты» является температура.

Важно отметить, что Пикте нигде не говорит о динамическом характере теплового излучения. В согласии с общей концепцией своей эпохи он считал, что если имеются два тела с различной температурой, то более теплое тело отдает теплоту и его температура понижается, а холодное принимает теплоту и нагревается. Если же тела имеют одинаковую температуру, то никакой отдачи и поглощения тепла не будет. Таким образом, концепция Пикте — статическая, хотя второй его опыт при более внимательном и четком анализе совершенно определенно говорил о динамическом характере теплообмена между различно нагретыми телами.

Прево был первым физиком, понявшим динамический характер процесса лучистого теплообмена между телами.

Первая работа Прево о тепловом излучении «Мемуар о равновесии огня» была опубликована в 1792 г. Здесь выражена основная идея его теории: «*Равновесие двух смежных порций лучистого флюида состоит в том, что каждая из этих порций отдает столько, сколько получает*» [15, с. 321]. Это равновесие достигается именно потому, что «свободный теплород» имеет дискретную структуру:

*«Если не рассматривать дискретные флюиды (особенно свободный огонь) как движущиеся, а придерживаться другой, менее развитой гипотезы относительно упругости этих жидкостей, нельзя, я думаю, обольщаться возможностью объяснения удовлетворительным образом этих явлений»* [15, с. 321].

Эта же идея высказана им в работе «Физико-механические исследования теплоты», написанной в тот же период:

*«Равновесие огня состоит в равновесии обменов, произведенных путем излучения. Если два соседних тела посылают взаимно то же самое число частиц огня в данное время, то их соседство не изменяет их температур. Их теплоты уравнены»* [15, с. 322].

Равновесие нарушается, если одно тело испускает больше частиц, чем получает от другого. Тело, которое испускает больше, охлаждается, а то, которое получает больше частиц, чем их испускает, нагревается. Путем таких неравных обменов рано или поздно равновесие вновь восстанавливается.

Таким образом, согласно Прево, перенос лучистого теплорода происходит не только от тел с высокой температурой к телу с более низкой температурой, но и наоборот. Подойдя с этой точки зрения к опыту Пикте с отражением «лучей холода», Прево дал его успешное объяснение. Это объяснение, а также вся теория подвижного равновесия изложены в его основном сочинении «Лучистый теплород»<sup>50</sup>, опубликованном в 1809 г.

Концепция дискретного флюида, успешно примененная Прево к теории подвижного равновесия, оказалась весьма плодотворной в дальнейшем развитии физики. Оставив теплород, физика XIX в. использовала идею подвижного равновесия как результат двух равных, но противоположных потоков в кинетической теории, в частности в той ее части, которая рассматривала перенос энергии и материальных частичек. По мере признания атомистической теории и ее распространения в физике и химии концепция динамического равновесия оказывалась все более и более пло-

---

*Прево Пьер*  
(1751—1839)

Швейцарский физик. Родился в Женеве. Там же получил образование в местном университете. С 1780 по 1784 г. живет в Берлине, затем в Париже, где преподает курс общей физики в различных учебных заведениях. Умер в Париже.

В истории термодинамики остался как автор теории подвижного равновесия, сыгравшей большую роль в начальный период развития учения о тепловом излучении.

---

творной. Эвристическую ценность своей теории лучистого обмена, видимо, понимал и сам Прево, когда писал:

*«Известны многие дискретные флюиды, излучающие и не излучающие. Часто приходится рассматривать эти флюиды в состоянии равновесия. Определение истинного смысла этого слова может иметь большое значение даже независимо от теории огня»* [15, с. 330].

В этом же смысле роль теории Прево отмечалась и его современниками — Пикте, Гаюи и другими физиками. Как известно, предвидение Прево оправдалось: в электронной теории металлов, в физической химии, химической кинетике и других областях физико-химических наук идея подвижного равновесия явилась тем ключом, с помощью которого удалось объяснить многие важные закономерности природы и установить соответствующие связи между физическими величинами, их характеризующими.

Роль теории Прево в учении о теплоте была особенно велика. Впервые в связи с теорией лучистого обмена стало ясно, что процессы лучеиспускания и лучепоглощения протекают одновременно и независимо друг от друга. Бытовавшее среди физиков убеждение, что при тепловом излучении нагретого тела оно понижает свою температуру, в то время как воспринимающее эти лучи холодное тело только нагревается, а само не лучеиспускает, оказалось несостоятельным. В действительности же всякое тело одновременно и поглощает теплоту и является источником тепловых лучей. Следовательно, температура данного тела определяется только отношением между двумя количествами тепла: количеством тепла, поглощенного этим телом, и количеством тепла, им испущенного. Прево был первым физиком, понявшим определяющую роль температуры в тепловом излучении. До его исследований эта сторона проблемы теплового излучения даже не обращала на себя внимание.

Трудно понимаемый в рассматриваемую эпоху эмпирический факт — установление теплового равновесия<sup>51</sup> между несколькими различно нагретыми телами — в теории Прево нашел свое логическое и убедительное обоснование.

Не обошел в своей теории Прево и вопрос о том, как происходит сам процесс лучеиспускания — волнами или корпускулами. Верный своей общей методологической концепции, он считает, что процесс лучеиспускания происходит корпускулами, а не волнами.

Теория лучистого обмена Прево подготовила ту почву, на которой впоследствии смогли быть проведены классические исследования Кирхгофа, Стефана и Больцмана и которые в свою очередь явились отправной точкой работ Планка, завершившихся открытием революционной теории нашего времени — теории квантов.

В учении о теплоте Прево, оставаясь в рамках теории тепло-

<sup>50</sup> См.: Prévost P. Du calorique rayonnant. Genève, 1809.

<sup>51</sup> Термин «тепловое равновесие» (equilibrium of Heat) предложен впервые Блэком. См.: Black J. Lectures, I, p. 77.

рода, создал первую позитивную теорию, значение которой в дальнейшем развитии физики становилось все больше и больше.

Важными открытиями обогатилось учение о тепловом излучении в начале XIX в. Речь идет об открытии «темных тепловых лучей», сделанном известным астрономом В. Гершелем<sup>52</sup> и физиками И. Риттером<sup>53</sup> и В. Волластоном<sup>54</sup>.

### Взгляды на природу теплоты в начале XIX в.

После рассмотренных исследований и открытий стало ясно существенное различие между свойствами видимого света и тепловыми лучами, а также то общее, что между ними имелось, в частности аналогия между их распространением, преломлением и отражением.

В дискуссии, связанной с открытиями Гершеля, Риттера и Волластона принимали участие многие физики, поскольку здесь переплетался ряд проблем, волновавших научную мысль начала прошлого века. Эти проблемы охватывали не только учение о теплоте, но и оптику, а также чисто мировоззренческие, общие вопросы физики и ее методологии.

В области учения о теплоте основной вопрос вращался по-прежнему вокруг проблемы о природе теплоты. Как уже говорилось выше, защитники вещественной теории теплоты, которых опыты Румфорда не убедили в ее несостоятельности, все новые открытия пытались увязать с теорией теплорода. Такие же попытки они делали и в отношении «невидимых тепловых лучей». Более осторожные физики и философы, не желая совсем отказаться от теплорода и признавая существование как видимых, так и невидимых тепловых лучей, оставляли в своих теориях место теплороду, но рассматривали его уже не как гипотетическое вещественное начало теплоты, а как некую среду, в которой наряду с эфиром распространяются свет и лучистая теплота. Эта точка зрения восходила к И. Канту, называвшему теплородом или эфиром *«первичную, движущую материю, пронизывающую все пространство, так что единственно возможным ее движением могли быть только колебания внутри себя самой»*<sup>55</sup>.

В таком смысле теплород фигурирует в классических работах по волновой оптике О. Френеля и некоторых других физиков.

Начало XIX в. ознаменовалось блестящими успехами волновой теории света как в отношении ее экспериментальных основ, так и теоретических построений. Открытие и объяснение интерференции, дифракции и поляризации света окончательно выбило почву из-под ног защитников корпускулярной теории света Ньютона. Многие крупнейшие представители математики

<sup>52</sup> См.: Philosophical Transactions (A), 27, 1800, p. 255.

<sup>53</sup> См.: Philosophical Transactions (A), 24, 1800, p. 285.

<sup>54</sup> См.: Gilbertos Annalen, VII, 1801, S. 527.

<sup>55</sup> Цит. по кн.: Френель О. Избранные труды по оптике. М., 1955, с. 553.

и физики обратили свой талант на разработку важнейших проблем волновой теории, добившись в этой части больших успехов.

Естественно, что твердо установленная к этому времени аналогия между свойствами света и тепловым излучением дала прямой повод рассматривать последнюю как волновой процесс. А поскольку источником волн является колебательное движение частиц, то тем самым становятся вполне понятными истоки «колебательной теории» теплоты, получившей распространение в первое десятилетие XIX в. Как уже говорилось выше, этот взгляд на природу теплоты не являлся оригинальным достижением рассматриваемой эпохи, а восходил еще к идеям Гука и Ньютона, но теперь он получал определенное экспериментальное обоснование. Таким образом, старая корпускулярная гипотеза о природе теплоты в несколько ином варианте вновь заявляла право на свое существование.

В этом плане заслуживает рассмотрения точка зрения на природу теплоты одного из основоположников и ревностных защитников волновой теории Т. Юнга, выдающегося английского естествоиспытателя, врача и физика<sup>56</sup>.

Специальных исследований, посвященных проблемам теории теплоты, Юнг не производил. Но высказывания его на этот счет содержатся в многочисленных работах, посвященных волновой теории. Приведем некоторые из них. В своем мемуаре «О теории света и цветов» (1802) Юнг пишет:

*«Долгое время существовало твердо установившееся мнение, что теплота заключается в колебаниях частиц тел, распространяющихся волнообразно в пустоте, но в последнее время этот взгляд был почти оставлен. Граф Румфорд и мистер Дэви — почти единственные физики, которые высказались в пользу этой теории; но мне кажется, что она была отвергнута без достаточных оснований и, может быть, скоро она снова получит признание» [18, с. 12].*



Юнг Томас  
(1773—1829)

Английский физик, врач и астроном. Родился в Лондоне и там же получил образование. С 1801 г. профессор Лондонского Королевского института. С 1811 г. и до конца жизни — врач в больнице Св. Георгия в Лондоне. С 1818 г. одновременно секретарь Бюро долгот, в котором занимался изданием «Мореходного календаря». Юнг являлся разносторонним ученым, он автор многих работ в области физики, химии, медицины, техники.

В предыстории термодинамики остался как последователь взгляда на теплоту как форму движения, а также автор работ, способствовавших становлению закона сохранения энергии в ранний период его развития.

Более определенно в пользу волновой теории теплоты Юнг высказывается в своих «Лекциях по естественной философии» (1807):

*«Если теплота не субстанция, то она должна быть качеством; и это качество может быть только движением. Еще Ньютон высказал мнение, что сущность теплоты состоит в мгновенных колебательных движениях частичек тел и что несомненно это движение передается через вакуум, посредством волн упругой среды. Это движение имеет также отношение и к явлениям света.*

*Если считать эти аргументы справедливыми в отношении волновой теории света, то тем более они будут справедливы в отношении теплоты...*

*Свет и теплота состоят из совершенно одинаковых колебаний, отличающихся друг от друга тем, что тепловые колебания медленнее световых, доводы в пользу волновой теории теплоты даже сильнее доводов в пользу волновой теории света» [87, v. 1, p. 281].*

Таким образом, Юнг оказался проницательнее многих своих современников, признав безоговорочно корпускулярную теорию теплоты. Свою точку зрения он подкреплял ссылкой на успехи волновой теории и эксперименты в области теплового излучения; в частности, открытия Гершеля и Риттера он рассматривал как очень веский аргумент в пользу корпускулярной гипотезы теплоты.

Точку зрения Юнга разделяли Ампер, Румфорд, Дэви и ряд других физиков.

Таким образом, в начале XIX в. в области учения о теплоте физика оказалась на распутье: господство теории теплорода было поколеблено, ряд убедительных фактов определенно свидетельствовал против вещественности теплоты, но конкурирующая с ней корпускулярная гипотеза не была еще настолько убедительной, чтобы ее можно было безоговорочно признать в качестве единственно верной точки зрения на сущность теплоты. Вследствие этого, а также и потому, что от старого и привычного способа мышления было довольно трудно отказаться, в последующие годы физики сделали выбор в пользу теории теплорода, продолжая по-прежнему рассматривать теплоту как флюид «sui generis».

Вопрос о том, что же все-таки такое теплота — материальная субстанция или род движения, по-прежнему оставался открытым. Необходимы были новые эксперименты и исследования, которые дали бы окончательный перевес в пользу одной из двух концепций.

В первые десятилетия XIX в. интерес к изучению тепловых явлений явно возрос. Одной из причин этого был, естественно, чисто академический интерес к вопросу о природе теплоты, о чем говорилось выше. Но была и другая сторона повышенного интереса к этим вопросам. Открытие взаимосвязи между теплотой и механической работой, ее практическое применение в тепловых машинах стимулировало более глубокое проникновение в суще-

<sup>86</sup> См. монографию: Wood A., Oldham F. Thomas Young natural Philosopher. Cambridge, 1954.



ство тепловых процессов; возросло количество исследований, имеющих чисто практическую направленность, связанных с изучением свойств газов, паров, процесса теплопередачи и т. п. Все это привело к тому, что в рассматриваемый период были проведены исследования тепловых явлений, подготовившие почву, на которой в середине XIX в. на смену теории теплорода пришла механическая теория теплоты, основу которой составило представление о теплоте как роде движения.

### ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЯВЛЕНИЙ В ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЕ XIX В.

#### § 6. Экспериментальные исследования

##### Общие замечания

XVIII в. в истории учения о тепловых явлениях прошел главным образом в дискуссиях о природе теплоты. Многочисленные работы последователей двух конкурирующих точек зрения носили в основном качественный характер.

Количественные исследования в этой области физики, так же как и в других ее областях, по существу, еще только намечались. И все же в учении о теплоте дело обстояло лучше, чем, скажем, в учении об электричестве и магнетизме, а тем более в оптике, т. е. в тех разделах физической науки, которые в рассматриваемую эпоху развивались параллельно с учением о теплоте. Термометр и калориметр, разграничение понятий о температуре и количестве теплоты, четко определенное понятие теплоемкости — все это создавало определенную базу для проведения экспериментов с целью получения достаточно надежных количественных выводов. Полученные результаты, в свою очередь, можно было использовать для проверки существующих теоретических концепций относительно природы теплоты.

Рассматриваемый отрезок времени — первая половина XIX в. — является чрезвычайно важным в предыстории термодинамики, поскольку именно в этот период экспериментальные и теоретические исследования, проведенные как в области тепловых явлений, так и в области электричества, магнетизма, химических явлений, непосредственно подготовили почву, на которой были сформулированы основные термодинамические законы — закон сохранения и превращения энергии и второе начало термодинамики.

В области тепловых явлений все исследования группировались главным образом вокруг трех основных проблем.

Первая группа исследований, наиболее важная в плане термодинамическом, охватывала большой круг вопросов, связанных с открытием и изучением тепловых свойств газов и возникающих в них тепловых эффектов, сопровождающих расширение

или сжатие. Исследования эти касались определения коэффициента объемного расширения газов и паров, а также их удельных теплоемкостей. Все эти исследования имели самое прямое отношение к попыткам вычисления механического эквивалента теплоты, а следовательно, и к установлению закона сохранения и превращения энергии.

Указанная группа исследований проводилась главным образом блестящей плеядой французских физиков, среди которых были Гей-Люссак, Пуассон, Дюлонг, Клеман и ряд других. Именно им термодинамика обязана открытием важнейших закономерностей в газах, имевших непреходящее значение. Правда, поскольку названные ученые были сторонниками теории теплорода, то они сами не могли понять в полной мере важность того, что было ими сделано для науки о теплоте. Полное понимание важности и физического смысла их открытий пришло только после установления закона сохранения энергии. В дальнейшем газы явились теми простейшими объектами, на которых были проверены основные выводы классической термодинамики.

Вторая группа исследований также имела непосредственное отношение к установлению закона сохранения энергии. Она касалась тех открытий, с помощью которых была установлена взаимосвязь между теплотой и электрическими явлениями, а также явлениями химическими. Этот круг исследований подготовил твердую почву, на которой стало возможно распространение принципа «живых сил» на немеханические явления. Большое научное и методологическое значение этих работ не подлежит сомнению.

Начатые еще Амонтоном, а затем Рихманом, Румфордом и некоторыми другими исследователями работы по изучению процесса теплообмена между телами были продолжены в первой половине XIX в. Они составили третью группу исследований, которые охватывали явление теплового излучения и теплопроводность твердых тел. Несмотря на то что указанная группа исследований стоит несколько в стороне от главной линии развития термодинамики в период предыстории, тем не менее полученные здесь результаты в дальнейшем оказались тесно связанными и с термодинамическими закономерностями.

Это видно на примере рассмотренных в конце предыдущей главы работ в области теплового излучения, которые во многом способствовали выяснению сущности теплоты. Другим примером может служить установленный экспериментально Дюлонгом и Пти известный закон о теплоемкости твердого тела. Закон этот сыграл большую роль в развитии термохимии, атомистики и вообще всей молекулярно-кинетической теории в целом.

В области же теплового излучения в рассматриваемый период были проведены важные экспериментальные исследования процессов лучеиспускания и лучепоглощения, которые подготовили почву для открытия Кирхгофом одного из основных законов теории теплового излучения.

Мы здесь не указываем исключительно важных исследований С. Карно и Клапейрона, связанных с установлением второго начала термодинамики. Им будет посвящена следующая глава настоящей работы.

Рассмотрим теперь на конкретном материале, что было сделано физиками в каждой из указанных групп исследований.

### Изучение теплового расширения газов

В области изучения физических свойств газов, имеющих отношение к проблемам теплоты, ученые не продвинулись достаточно далеко. К началу XIX в. все знания в этой области ограничивались, по существу, законом Бойля—Мариотта и его кинетическим толкованием М. Ломоносовым и Д. Бернулли. Чего-либо равноценного этому закону открыто не было.

Следующий важный шаг в области тепловых свойств газов был связан с изучением их теплового расширения. В истории развития термодинамики изучение теплового расширения газов оказалось важным в двух отношениях: оно явилось той основой, на которой было установлено одно из важнейших термодинамических понятий—понятие абсолютной температуры; кроме того, оно способствовало развитию правильных представлений о взаимосвязи между механической работой и теплотой.

В историко-физической литературе имеются указания на то, что еще Дреббель во время работы со своим термоскопом сделал попытку исследовать тепловое расширение воздуха [75, S. 28].

Однако более или менее систематическое исследование этого вопроса было начато в 1699—1702 гг. Амонтоном<sup>57</sup>, позже Мушенбреком, Ла-Гиром, Делюком и Пристли. Последний сделал также попытку изучить тепловое расширение не только воздуха, но и других газов. Указанные исследования не были обусловлены чисто академическим интересом, а имели определенную практическую направленность. Дело в том, что начавшие распространяться в XVIII в. барометры были весьма несовершенны. Для получения достаточно точных показаний необходимо было вводить поправки на расширение воздуха в соответствии с той высотой, на которой определялось давление. Для этой цели необходимо было знать, как изменяется объем газа в зависимости от его температуры. В качестве меры этого изменения принималось относительное изменение объема данной массы газа при его нагревании в пределах между точками таяния льда и кипением воды при нормальных условиях. От коэффициента объемного расширения газов  $\alpha$  эта величина отличалась в 100 раз. Амонтон нашел значение меры объемного расширения, равное

<sup>57</sup> См.: A m o n t o n G. Discours sur quelques propriétés de l'air, le moyen d'en connaitre la température dans les climats de la Terre, Mém de l'Acad. Royale des Sciences, 155, 1702.

<sup>58</sup> Здесь и далее вместо термина «кельвин» использовано обозначение «градус», применявшееся в то время.

<sup>59</sup> См.: Annales de chimie, 1802, t. 43, p. 137—175; [77, N 44].

0,380 град<sup>-1</sup>, другие исследователи получили для него значения<sup>58</sup>, лежащие между 0,333 и 3,5 град<sup>-1</sup>. Такой разницей в значении коэффициента объемного расширения для одного и того же газа (воздуха), естественно, вызывал недоумение.

Перед исследователями, начавшими заниматься тепловым расширением газов в рассматриваемый период, возникали две задачи. Первая из них заключалась в выяснении причины разницы в значениях коэффициента объемного расширения, а вторая — в точном определении этого коэффициента как для воздуха, так и для других газов и влияния на этот коэффициент различных факторов.

Важнейшая работа в этом плане была выполнена по предложению К. Бертоле французским химиком и физиком Гей-Люссаком. Ее результаты были доложены по традиции того времени Национальному институту в Париже 31 января 1802 г. и в том же году опубликованы в «Annales de chimie» под названием «Исследования расширения газов и паров»<sup>59</sup>. Эта классическая работа состоит из четырех глав, в которых дан обзор предшествующих исследований, а также подробное описание методики экспериментов, которые проводил Гей-Люссак, и полученных в результате экспериментов данных относительно коэффициента объемного расширения газов.

*«Шесть опытов с атмосферным воздухом, — пишет в своей работе Гей-Люссак, — дали следующий результат: если взять объем атмосферного воздуха при точке плавления снега за 100 частей и нагреть его до температуры кипения воды, то он расширяется до 137,4; 137,6; 137,54; 137,55; 137,48; 137,57, т. е. среднее значение составляет 137,5 части» [77, N 44, S. 20]. Полагая расширение равномерным, т. е. «пропорциональным числу градусов, на которое происходит повышение температуры», и используя*

Гей-Люссак Жозеф, Луи  
(1778—1850)

Французский физик и химик. Образование получил в Парижской Политехнической школе. С 1809 г. профессор этой школы и одновременно профессор физики в Сорбонне. В истории термодинамики остался как автор классических исследований расширения газов и их теплоемкостей.

Совместно с Ф. Араго являлся издателем знаменитого научного журнала «Annales de chimie et de physique».



шкалу Реомюра, Гей-Люссак получает для коэффициента объемного расширения воздуха значение в  $1/213$  град<sup>-1</sup>, что соответствует по шкале Цельсия значению  $1/266$  град<sup>-1</sup>. Аналогичный результат получился и в опытах с другими газами (водородом, азотом, кислородом, парами эфира и др.).

Суммируя и тщательно анализируя полученные результаты, Гей-Люссак приходит к следующему выводу:

*«Описанные выше опыты, которые были произведены мною с величайшей тщательностью, ясно показывают, что атмосферный воздух, кислород, водяной пар, азот, аммиак, углекислый газ при одинаковом повышении температуры расширяются равномерно и что, следовательно, величина расширения не зависит от различных физических свойств или особой природы этих тел и что все газы вообще, насколько я могу заключить, при одинаковом давлении расширяются от теплоты одинаковым образом»<sup>60</sup>.*

Так был открыт закон, вскоре вошедший во все курсы физики под названием закона Гей-Люссака.

Независимо от Гей-Люссака исследованием расширения газов при нагревании занимался и Дальтон. В том же 1802 г. он провел серию исследований, получив для коэффициента объемного расширения число  $0,00373$  град<sup>-1</sup>. Сходясь с французским ученым в том, что коэффициент расширения у всех газов одинаков, Дальтон тем не менее полагал, что сам процесс расширения не является равномерным. В этой части исследования английского химика имеют лишь исторический интерес. Даже при жизни обоих ученых все исследователи, которые занимались изучением тепловых свойств газов, всегда ссылались на исследования Гей-Люссака. Интересно отметить, что Дальтон связывает тепловое расширение газов с существованием абсолютного нуля температуры (по его терминологии «уровень абсолютного холода»), кото-

*Реньо Анри Виктор*  
(1810—1878)



Родился в Аахене (Германия). В 1830 г. окончил Политехническую школу в Париже и с 1840 г. профессор этой школы. Член Парижской Академии наук (с 1840 г.). Позже был приглашен на должность профессора физики и химии в Коллеж де Франс. С 1854 г. директор знаменитой фабрики фарфора в Севре.

В истории термодинамики Реньо остался как автор великолепных экспериментальных исследований тепловых свойств (и вообще физических свойств) газов и водяного пара, которые он проводил в течение нескольких десятилетий начиная с 40-х годов XIX в. Его исследования, не превзойденные по точности в течение многих лет, сыграли очень большую роль в развитии термодинамики.

рый, согласно его вычислениям, должен лежать ниже точки замерзания воды на  $1547^{\circ}\text{F}$  (приблизительно  $860^{\circ}\text{C}$ )<sup>61</sup>.

Отметим еще некоторые важные исследования теплового расширения газов, выполненных после опытов Гей-Люссака. В 1837 г. профессор физики в Упсале Ф. Рудберг провел исследование расширения сухого воздуха в интервале температур от 0 до  $100^{\circ}\text{C}$ . Он нашел, что коэффициент объемного расширения лежит в пределах от 0,00364 до 0,00365 град<sup>-1</sup>. Г. Магнус в Берлине в 1840 г. изучал расширение газов при высоких температурах. Большое значение для последующего развития термодинамики газов и паров имели труды А. Реньо, данными которого на протяжении многих лет пользовались физики и инженеры. Несмотря на то что эти данные были получены в 1840—1842 гг., они долгое время оставались непревзойденными по точности.

### Первые определения теплоемкости газов.

#### Открытие тепловых эффектов при изменении объема газа

Первые попытки определения теплоемкостей газов относятся еще к 80-м годам XVIII в. Крауфорд был одним из первых ученых, кто попытался это сделать, используя для этой цели метод смешения Блэка<sup>62</sup>. Лавуазье и Лаплас, пользуясь своим ледяным калориметром, пропускали через смесь воды со льдом нагретый газ. Определив массу растаявшего льда и зная соответствующие температуры, они из уравнения теплового баланса пытались вычислить удельную теплоемкость воздуха и некоторых других газов<sup>63</sup>. Однако, так же как и Крауфорд, удовлетворительных результатов они не получили.

Если оставить в стороне некоторые другие малоуспешные попытки определения удельных теплоемкостей газов, то следует признать, что первые достаточно определенные данные по этому вопросу были получены в 1813 г. Деларошем и Бераром. Им удалось в значительной мере преодолеть экспериментальные трудности, обусловленные малой массой газа, и получить значения удельных теплоемкостей некоторых газов, которые можно было считать вполне удовлетворительными. Этими значениями в течение ряда лет пользовались многие физики.

Достичь своих результатов им удалось с помощью несколько видоизмененной методики Лавуазье и Лапласа: в специальном со-

<sup>60</sup> [77, № 44, S. 20]. Следует отметить, что к аналогичному заключению пришел Шарль в 1787 г., т. е. за 15 лет до опытов Гей-Люссака, но свои наблюдения он не опубликовал. Гей-Люссак отмечает этот факт в своем мемуаре [77, № 44, S. 2].

<sup>61</sup> Отметим, что Гей-Люссак также полагал, что по мере охлаждения газа его объем должен уменьшаться и в идеале обратиться в нуль. Основываясь на своих результатах, он определил величину абсолютного нуля  $-267^{\circ}\text{C}$ , что довольно близко к действительному значению.

<sup>62</sup> См.: Crauford. Experiences and observations on animal heat.

<sup>63</sup> См.: Lavoisier A. et Laplace P. Sur la chaleur. A. Lavoisier. Oeuvres, t. II, p. 283.

суде помещался животный пузырь с исследуемым газом. Пузырь сжимался с помощью воды, равномерно подаваемой в сосуд от специального приспособления. Газ, выходя при этом из пузыря, протекал сначала через трубку, где он подогревался до температуры  $100^{\circ}\text{C}$  водяным паром, а затем через змеевик, помещенный в калориметр с холодной водой. Теплоемкость газа определялась по повышению температуры воды в калориметре и понижению температуры газа, выходящего из калориметра. Работа этих ученых «Определение удельных теплоемкостей различных газов»<sup>64</sup> получила премию Парижской Академии наук.

Указанным выше способом Деларош и Берар исследовали удельные теплоемкости воздуха, водорода, кислорода, азота, водяного пара и некоторых других газов.

Рассмотренные выше исследования относились к измерению теплоемкостей газов в условиях их свободного расширения, т. е. при постоянном давлении. Попытки же определения теплоемкостей при постоянном объеме успеха не имели.

К началу XIX в. некоторые наблюдения определенно говорили о том, что теплоемкости одного и того же газа при постоянном объеме и постоянном давлении должны быть различными. Эти наблюдения касались температурных эффектов, возникающих при изменении объема газа — при его сжатии или расширении. Одно из первых наблюдений такого рода принадлежит Эразму Дарвину, который описал его в работе «Эксперименты по охлаждению воздуха при его расширении»<sup>65</sup>.

В 1788 г. Э. Дарвин сделал наблюдение: при быстром расширении воздуха его температура понижается. Так, если струю воздуха впускать под колокол воздушного насоса, то находящийся там термометр показывает понижение температуры. Аналогичное явление описал в 1799 г. Пикте: капли воды замерзали на поверхности трубки, из которой вытекал сильно сжатый воздух.

Факт, связанный с повышением температуры газа при его сжатии, согласно версии, рассказанной Ф. Розенбергером [52], был открыт случайно одним рабочим на оружейном заводе при испытании духового ружья. Таким способом ему удалось зажечь даже кусок трута. Об этом открытии лионский профессор Молле поместил в физическом журнале в 1803 г. небольшую заметку, которая, однако, на первых порах не произвела должного впечатления на ученых. Позже, когда это наблюдение было подтверждено другими экспериментами, к сообщению Молле появился известный интерес.

В свете теории теплорода все эти явления легко и просто объяснялись: любое тело содержит определенное, свойственное только ему количество теплорода. При изменении состояния тела это количество, естественно, изменяется. Так, при расширении воздуха или другого газа для компенсации недостающего ему теплорода он заимствует его от окружающих тел, вследствие чего тем-

<sup>64</sup> См.: *Annales e chimie et de physique*, 1813, t. 85, p. 72.

<sup>65</sup> См.: *Philosophical Transactions* (4), 1788, v. 78, p. 43.

пература этих тел понижается. Наоборот, при сжатии газа он выделяет избыток теплорода — окружающие газ тела нагреваются. Так, например, объяснил это явление Вильке, считавший его сильным аргументом в пользу вещественной теории теплоты.

Дальтон первым высказал предположение, что тепловые эффекты в газах связаны с их теплоемкостью, и что поэтому очень важно знать точное значение их величин. Как видно из работы Дальтона «О теплоте и холоде при механическом сжатии и разрежении воздуха»<sup>66</sup> (1802), эту связь он представлял себе неверно, полагая, что удельная теплоемкость газа при сжатии будет меньше его теплоемкости при расширении. Эта гипотеза Дальтона находилась в соответствии с общепринятой точкой зрения, согласно которой теплоемкость тела зависит от его плотности. Указанная гипотеза при ее логическом развитии приводила к парадоксальному выводу о том, что максимальной теплоемкостью должен обладать вакуум<sup>67</sup>.

По-видимому, Био первый указал на этот факт, что следует различать теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении не только у газов, но также у жидкостей и твердых тел. *«Но так как, — замечает он по этому поводу, — изменение их объема значительно меньше, чем у газов, то и соответствующую отдачу тепла следует считать очень незначительной по сравнению с той, которая происходит вследствие понижения температуры»*<sup>68</sup>.

Многие физики были сторонниками гипотезы о зависимости теплоемкости газа от его объема, поскольку эта гипотеза была органически связана с теорией теплорода. Вопрос заключался лишь в экспериментальной ее проверке и установлении зависимости между теплоемкостью газа и его объемом. В 1807 г. Гей-Люссак, сторонник этой гипотезы, сделал попытку найти эту зависимость. Произведенный им опыт сыграл очень большую роль в истории термодинамики, хотя на первых порах на него и не обратили должного внимания. Благодаря этому опыту в дальнейшем были отмечены все те неправильные представления, которые сложились вокруг вопроса о теплоемкостях газов. Этот же опыт послужил отправной точкой Р. Майеру при вычислении им механического эквивалента теплоты, а позже — В. Томсону и Джоулю при исследовании термодинамических свойств реальных газов.

Суть опыта Гей-Люссака состояла в следующем. Поскольку Гей-Люссаку был известен факт охлаждения газа при его расширении, он решил воспользоваться этим явлением (схема прибора Гей-Люссака показана на рис. 14).

*«Я взял два баллона, — писал он в своей работе, — емкостью в двенадцать литров каждый. К одному из тубусов каждого баллона был прикреплен кран,*

<sup>66</sup> См.: Manch. Phil. Soc. Mém., v. 5, 1802, p. 515.

<sup>67</sup> Интересно отметить, что Дезорм и Клеман в 1819 г. опубликовали работу, в которой они утверждали, что измерили теплоемкость вакуума. См.: Desormes et Clément. J. Phys., Chim., d'Hist. Nat. et des Arts, 1829, t. 89, p. 321.

<sup>68</sup> Biot J. Traité de physique expérimental et mathématique. Paris, 1816, t. IV, p. 275.



в другой тубус каждого баллона был вставлен очень чувствительный спиртовой термометр, позволявший фиксировать температуру с точностью до сотых долей градуса Цельсия. Для избежания вливания влаги в каждый баллон помещался хлористый кальций... Эвакуировав оба баллона и убедившись в их герметичности, я наполнил один из баллонов газом, с которым производился опыт. Спустя примерно двенадцать часов я соединил баллоны свинцовой трубкой и открыл краны. Газ устремился тогда в эвакуированный баллон, пока не установились равные давления в обоих баллонах. Во время перехода газа менялись показания термометров, которые я тщательно отмечал<sup>69</sup>.

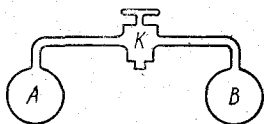


Рис. 14. Опыт Гей-Люссака

Проделав несколько серий опытов с различными газами (воздух,  $H_2$ ,  $CO_2$ ), Гей-Люссак получил один и тот же результат: температура газа в баллоне, из которого выходил газ, понижалась, соответственно повышалась температура газа в том баллоне, куда он входил. При этом понижение температуры в одном баллоне равнялось ее повышению в другом и, следовательно, при смешении двух масс газа, находящихся в разных баллонах, температура расширенного газа оказалась равной первоначальной температуре газа, имевшего меньший объем. Указанный результат дает основание Гей-Люссаку утверждать:

*«Мне кажется, что я имею достаточное основание заключить, что при переходе воздуха из одного баллона в другой, равной емкости, изменения температуры в каждом баллоне равны»<sup>70</sup>.*

Таким образом, гипотеза о зависимости теплоемкости газа от его объема не подтвердилась. Однако, как видно из дальнейшего, суть опыта ни Гей-Люссак, ни другие ученые не поняли и объяснить не смогли. Это было сделано Р. Майером спустя 35 лет.

О большом значении опыта Гей-Люссака в истории термодинамики говорит тот факт, что в 1957-г. в ознаменование его 150-летия этот опыт был вновь продемонстрирован с применением новейшей измерительной аппаратуры<sup>71</sup>.



Дальтон Джон  
(1766—1844)

Английский физик и химик. Родился в графстве Кэмберленд в Англии. Знания получил самообразованием. С 1791 г. преподаватель математики в г. Кендале, позже — математики и физики в Манчестере. С 1822 г. член Лондонского Королевского общества.

Основатель химической атомистики, автор одного из основных законов газового состояния («закон Дальтона»). Его работы сыграли важную роль в начальный период исследования тепловых свойств газов.

Статья Гей-Люссака «Первый опыт определения изменения температуры, происходящего в газах при изменении их плотности, и обсуждение вопроса о теплоемкостях газов», в которой он описал свой эксперимент и выводы из него, была опубликована в трудах Аркельского общества — небольшого замкнутого научного кружка, и поэтому даже при жизни автора была труднодоступной. Э. Мах полностью перепечатал ее на французском языке в качестве приложения к известной своей книге «Основы учения о теплоте в историко-критическом изложении»<sup>72</sup>.

По существу, об опыте Гей-Люссака забыли совсем после рассмотренных выше определений теплоемкости воздуха Деларошем и Бераром. Как уже говорилось, они впервые получили надежные значения теплоемкости газов при атмосферном давлении. Однако в выводах этих исследователей был один пункт, который, казалось, подтверждал гипотезу о зависимости теплоемкости газа от его объема. Дело в том, что, определяя теплоемкость воздуха при более высоких давлениях, чем атмосферное, Деларош и Берар получили неверное значение теплоемкости и отсюда сделали вывод о том, что изменение теплоемкости происходит вместе с изменением объема:

*«Все знают, — писали они в своей работе, — что при сжатии воздуха выделяется теплота. Это явление уже давно объяснялось предполагаемым изменением теплоемкости воздуха. Но это объяснение основывалось на простом предположении, не имевшем прямого подтверждения. Нам кажется, что полученные нами результаты устраняют всякие сомнения, которые можно выдвигнуть против этого объяснения»<sup>73</sup>.*

Авторитет экспериментаторов был достаточно велик, и поэтому неправильные представления о теплоемкостях газов существовали довольно долго, до тех пор, пока Реньо в 1853 г. не показал ошибочность вывода Делароша и Берара, которые не учли экспериментальных ошибок при своих измерениях. Это лишний раз подтверждает слова Планка о большой роли эксперимента в развитии науки. В данном случае мы имеем пример того, как неверно истолкованный эксперимент тормозил развитие термодинамики в течение многих лет.

Дальнейший вопрос заключался в том, чтобы перейти от качественных наблюдений над теплоемкостями газов к установлению количественного соотношения между теплоемкостями газов при постоянном давлении и постоянном объеме. Такая зависимость, будь она найдена, открывала бы возможность вы-

<sup>69</sup> Gay-Lussac. Premier Essai pour déterminer les variations de température que prouvent les gaz en changeant de densité, et considérations sur leur capacité pour le calorique (В. кн.: Mach E. Die Prinzipien der Wärmelehre. Leipzig, 1900, S. 464).

<sup>70</sup> Там же, S. 474.

<sup>71</sup> См.: Potter J. The Gay-Lussac Free Expansion Experiment: Journal Am. Soc. Naval Eng., 1959, v. 71, p. 643.

<sup>72</sup> См.: Mach E. Die Prinzipien der Wärmelehre. Leipzig, 1900, S. 463.

<sup>73</sup> F. De Laroche et J. Bérard. Sur la détermination de la chaleur spécifique des différents gaz. Annales de chimie et de physique, 1813, t. 85, p. 72.

числения теплоемкостей газа при постоянном объеме, прямых определений которых не удавалось получить из-за больших экспериментальных трудностей.

В истории развития физики часто встречались случаи весьма неожиданного пересечения, казалось бы, весьма далеких друг от друга ее областей. В наше время этот процесс, охвативший не только отдельные области, но и целые науки, уже не вызывает удивления. С таким примером пересечения физики встретились и при изучении теплоемкостей газов.

Речь идет о старой акустической проблеме, относящейся к загадочному расхождению между значениями скорости звука в воздухе, вычисленными, с одной стороны, теоретически Ньютоном, а с другой — найденными в результате многочисленных экспериментов. Фабри пишет по поводу этой проблемы:

*«В течение более одного века существовало расхождение в 20 % между опытом и значением скорости звука, вычисленным согласно теории, казавшейся свободной от всякого упрека; этот скандал закончился только тогда, когда заметили, что забыли принять во внимание изменения температуры воздуха, сопровождающие сжатия и расширения при прохождении звука и влияющие на упругие свойства воздуха»<sup>74</sup>.*

Дело, конечно, здесь не в забывчивости, а в том, что во времена Ньютона не было ни малейшего понятия о тех процессах, которые необходимо было учесть для того, чтобы построить теорию, дававшую правильный результат.

Указанная загадка волновала умы ученых, которые не находили ошибок в рассуждениях Ньютона. Точно так же не удавались и попытки обоснования экспериментальных данных, несмотря на то что этим вопросом занимались первоклассные ученые. Загадка была разрешена только после того, когда увидели связь между явлением распространения звука в газах и рассмотренными выше тепловыми эффектами, возникающими при изменении объема газа.

### **Проблема скорости звука в газах и ее связь с вопросом о теплоемкостях**

Уже у античных авторов можно найти указание на то, что звук обусловлен колебательным движением тела (Птоломей, Евклид). Аристотель отмечает, что скорость звука имеет конечную величину, причем, по его мнению, разную для высоких и низких тонов: низкие тона распространяются с меньшей скоростью, чем высокие.

Аристотель правильно представлял себе природу звука:

*«Звук происходит... оттого, что звучащее тело определенным образом приводит воздух в движение, который при этом сжимается и растягивается и ударами звучащего тела проталкивается все дальше и дальше, отчего звук и распространяется во все стороны»<sup>75</sup>.*

Попытки экспериментального определения скорости звука от-

<sup>74</sup> Fabry Ch. *Éléments de Thermodynamique*. Paris, 1928, pp. 4—5.

<sup>75</sup> Аристотель. *Физика*. М., 1937, с. 282.

носятся к первой половине XVII в. По-видимому, впервые Ф. Бэкон в «Новом органоне» указал на возможность определения скорости звука путем сравнения промежутков времени между вспышкой света и звуком при выстреле. Применяв этот метод, М. Мерсенн нашел, что скорость звука в воздухе составляет величину около 1380 парижских футов в секунду (370 м/с). Несколько позже П. Гассенди опроверг мнение Аристотеля о различии скоростей распространения высоких и низких тонов. При этом он воспользовался способом Мерсенна, измерив промежуток времени между появлением вспышки и звуком выстрела из ружья и пушки. Гассенди нашел, что скорость звука в обоих случаях одинакова и составляет величину порядка 1473 фут/с (около 390 м/с).

В последующие годы XVII в. отдельные ученые и научные учреждения ряда европейских государств проводят измерения величины скорости звука в воздухе. Так, ученые флорентийской «Академии опыта», применив способ Мерсенна и Гассенди, но с большей точностью, нашли, что звук распространяется в воздухе со скоростью 1111 фут/с. Группа ученых, членов Парижской Академии наук — Д. Кассини, Пикар, Гюйгенс и Рёмер — получила для скорости звука значение в 1172 парижских фута в секунду. Значительный разбой в получаемых числах являлся результатом низкой техники измерений, а также следствием того, что не учитывались различия в состоянии воздуха в разных экспериментах. В общем, до появления первого издания классического труда Ньютона «Математические начала натуральной философии» (1686), в котором он впервые рассмотрел теоретически вопрос о скорости звука в газах, скорость звука в воздухе была определена со средним значением в 350 м/с. В своих «Началах» Ньютон пишет:

*«Когда по жидкости (имеются в виду упругие жидкости — газы.— Я. Г.) распространяются сотрясения, то отдельные ее частички, совершая взад и вперед весьма малые колебания, ускоряются и замедляются по закону качания маятника» [24, с. 474].*

Применяя законы механического движения и предполагая, что «движущие упругие силы пропорциональны сжатию и расширению среды», Ньютон геометрическим способом (общепринятым в физико-математических сочинениях XVII в.) доказывает следующее положение:

*«Скорости распространяющихся в упругих жидкостях сотрясений находятся в прямом отношении корней квадратных из сил упругости жидкости и в обратном отношении корней квадратных из их плотностей, причем предполагается, что сила упругости жидкости пропорциональна сгущению ее» [24, с. 480].*

Следствием этой теоремы является вывод, согласно которому «скорость бега сотрясений равна скорости, приобретаемой тяжелым телом при равноускоренном падении по прохождении им высоты  $\frac{1}{2} A$ » [24, с. 483]. Здесь под  $A$  Ньютон понимает высоту «однородной среды, вес которой равен давящему весу и плотность

которой такая же, как плотность той сжатой среды, в которой биения распространяются».

Применив современные обозначения, легко видеть, что ньютоновская формула скорости звука может быть выражена в виде

$$a = \sqrt{gh}$$

с учетом, что «высота стандартной атмосферы»  $h$  соответствует половине  $A$ . Именно в таком виде формула Ньютона и фигурировала в позднейших сочинениях по акустике.

Поскольку давление  $P$  связано с  $h$  соотношением  $P = \rho gh$ , то

$$a = \sqrt{P/\rho}.$$

Произведя расчет скорости звука в воздухе в соответствии со своей теорией, Ньютон нашел, что она равна 979 фут/с (около 290 м/с).

Таким образом, Ньютон получил величину скорости звука, значительно меньшую той, которая определялась экспериментально. Проведя расчеты несколько раз и получая один и тот же результат, он убедился в несоответствии своей теории с опытом. Экспериментальные определения скорости звука, предпринятые вновь после выхода труда Ньютона, неизменно приводили к прежним данным. Так, Гауксби в 1708 г. нашел ее величину в 1380 фут/с.

Естественно, что Ньютон первым сделал попытку объяснить это расхождение. В последующих изданиях своих «Начал» (1713; 1725) он указывает возможные причины расхождения.

*«В этом расчете,— пишет он,— не принята во внимание величина самих твердых частиц воздуха, через которые звук распространяется мгновенно... Кроме того, пары, находящиеся в воздухе, обладают иною упругостью и иным*



Ньютон Исаак  
(1642—1727)

Английский физик и математик. Родился в Вулсторпе вблизи Кембриджа. Образование получил в Кембриджском университете, который окончил в 1665 г. С 1669 г. профессор этого университета. С 1672 г. член Лондонского Королевского общества, а с 1703 г.— его президент. Работы Ньютона охватывают широкий круг вопросов физики, математики, механики и астрономии.

В предыстории термодинамики остался как автор исследований процесса теплообмена нагретых тел с окружающей средой и распространения звука в воздухе. Полученные Ньютоном результаты легли в основу дальнейших исследований.

тоном и едва ли сколько-нибудь, а может быть, и совсем не участвуют в тех движениях самого воздуха, которыми передается звук» [24, с. 484—485].

С этими поправками, говорит он далее, «вышенайденная величина должна быть увеличена... после чего получится, что в секунду звук пробегает 1142 фута». Интересно отметить, что Ньютон указывает здесь на зависимость скорости звука от температуры воздуха. Влияние водяных паров должно особенно сказываться

«в весеннее и осеннее время, когда воздух разрежен умеренным теплом и его упругая сила немного повышена. В зимнее время, когда воздух сгущен от холода и его упругость понижена, скорость звука должна быть медленнее в отношении корня квадратного из плотностей; в летнее время, обратно, эта скорость должна быть более» [24, с. 486].

Несколько позже (1738—1740) зависимость скорости звука от температуры воздуха была подтверждена экспериментально Кондамином, который нашел, что в средней полосе она составляет 339 м/с, а в жаркой — 357 м/с.

Ньютоновское объяснение расхождения теории с экспериментом было искусственным и не обоснованным достаточно убедительно, и поэтому вопрос об истинной причине указанного расхождения остался открытым для дискуссии в последующее время.

Выше уже указывалось, что Ньютон первый сделал попытку найти причину расхождения величины скорости звука, вычисленной согласно его формуле, с данными эксперимента. Однако эта попытка не была признана удовлетворительной.

Великие математик Л. Эйлер и Ж. Лангранж не прошли мимо проблемы скорости звука. В 1746 г. Эйлер опубликовал работу «Новая теория света и цветов»<sup>76</sup>, во второй главе которой «Об образовании и распространении возмущения» он рассматривает вопрос об образовании и распространении продольных волн в упругой среде и впервые аналитически выводит формулу Ньютона для скорости звука в упругой среде, которую записывает в виде

$$a = \sqrt{K},$$

где  $K = E/D$ . Здесь  $E$  — модуль упругости среды (модуль Юнга),  $D$  — ее плотность. Эйлеру известно, что применение этой формулы для вычисления скорости звука в воздухе приводит к результатам, отличным от данных опыта. В этой работе он не строит никаких догадок относительно причины этого расхождения, хотя и указывает, что, по его мнению, какова бы ни была эта причина, можно быть уверенным, что «скорость возмущений в различных средах всегда должна быть пропорциональна корню квадратному из отношения  $E/D$ »<sup>77</sup>.

<sup>76</sup> См.: Euler L. Nova theoria lucis et colorum. Opuscula varii, 1768, t. II, p. 169.

<sup>77</sup> Opuscula varii, p. 194.

<sup>78</sup> См.: Euler L. De la propagation du son, Mém. de l'Acad. Berlin, 15, 1759, p. 185.

В 1759 г. Эйлер опубликовал специальную работу «О распространении звука»<sup>78</sup>, посвященную вопросу распространения волны в упругих средах. Здесь прославленный математик, обращая внимание на существующее расхождение между величинами скорости звука, найденными теоретически и экспериментально, полагает, что причина этого — различие в быстроте передачи возмущений твердыми частичками, которые всегда содержатся в воздухе, и самим воздухом.

Подобная идея, как указывалось выше, принадлежала еще Ньютону. К высказанной мысли Эйлер возвращался и позже в своей переписке с Лагранжем (1760) и Ламбертом (1761)<sup>79</sup>. В случае малых колебаний, говорит Эйлер, такое пренебрежение допустимо, но для больших интенсивностей звука, при которых и производят измерение его скорости, этого делать нельзя.

Таким образом, мы видим, что вопрос о действительной причине расхождения теории и эксперимента у Эйлера остался открытым.

Как Ньютон, так и Эйлер, а также некоторые другие авторы, например Крамер, занимавшийся проблемой скорости звука в газах, исходили из основного допущения, что связь между упругостью воздуха и его плотностью определялась законом Бойля — Мариотта, следовательно упругость и плотность связаны прямой пропорциональной зависимостью. И только у Лагранжа впервые ставится под сомнение справедливость применения закона Бойля — Мариотта как основы вывода формулы скорости звука в газах.

Великий французский ученый в период 1759—1761 гг. публикует в трудах Туринской Академии наук три большие работы, посвященные проблеме распространения звуковых волн<sup>80</sup>. Эти работы явились основополагающими для дальнейшего развития математической теории звука и теории колебаний вообще. Для

---

*Лагранж Жозеф Луи*  
(1736—1813)



Французский математик и механик. Родился в Турине (Италия). Образование получил самостоятельно. С 1753 г. преподаватель артиллерийской школы Турина, а с 1754 г. там же профессор. С 1759 г. член Берлинской Академии наук, позже (с 1766 г.) ее президент. С 1787 г. живет и работает в Париже, состоя профессором Нормальной школы (с 1795 г.) и Политехнической школы (с 1797 г.). Член Парижской Академии наук (с 1772 г.).

В предыстории термодинамики остался как автор первой попытки объяснения расхождения между теоретическим и экспериментальным значениями скорости звука.

нас особый интерес представляет вторая работа «Новые исследования о природе распространения звука»<sup>81</sup>. В третьем параграфе этой работы, озаглавленном «Предположение о законе упругости воздуха», Лагранж отмечает:

*«Формула скорости звука, полученная на основе гипотезы о прямой пропорциональности плотности воздуха и его упругости, не дает удовлетворительного совпадения теории и эксперимента... Поэтому естественно предположить, что упругость пропорциональна плотности в некоторой степени  $m$ »<sup>82</sup>.*

Далее Лагранж вычисляет величину степени  $m$ . Ход его рассуждений следующий: пусть  $D$  — плотность воздуха, тогда его упругость, согласно предположению о степенной зависимости, должна выразиться как  $P = D^m$ . Дифференцируя последнее равенство по  $D$ , Лагранж находит, что в формуле для скорости звука под корнем появляется множитель  $m$ . Таким образом, для того чтобы формула Ньютона давала результат, совпадающий с опытными данными, необходимо результат Ньютона помножить на  $\sqrt{m}$ , что дает  $979\sqrt{m}$ . Сопоставляя теперь результат с экспериментальными данными, Лагранж вычисляет величину  $m$ . Принимая в качестве лучшего значения скорости звука величину в 1142 фут/с, из условия  $979\sqrt{m} = 1142$  он находит, что  $m = 4/3$ .

*«Это предположение, — говорит Лагранж, — кажется мне разумным и поддерживается некоторыми физиками, которые занимались исследованием закона сжимаемости воздуха; поэтому я не считаю гипотезу о пропорциональности упругости  $D^m$  необдуманным предположением, а, напротив, удовлетворен результатом, к которому она приводит». Далее Лагранж замечает, что «гипотезы  $P = D^m$ , по-видимому, отвечает природе явления»<sup>83</sup>.*

Итак, мы видим, что Лагранж своей гениальной интуицией понял основную причину несоответствия формулы Ньютона и данных опыта: в звуковой волне, представляющей собой чередование областей сжатия и разрежения воздуха, закон Бойля — Мариотта не будет выполняться. Упругость газа должна изменяться быстрее его плотности.

Поскольку физического обоснования своей гипотезы Лагранж не дал (и не мог еще дать в то время), то она фактически осталась малоизвестной его современникам. Тем не менее интерес среди ученых к проблеме скорости звука не уменьшился. Он даже повысился, особенно после того, как немецкий физик Э. Хладни в конце XVIII в. произвел опытное исследование скорости звука в различных газах: азоте, кислороде, водороде, углекислом газе и др. — и нашел во всех случаях числа порядка 330—350 м/с, т. е. опять выше тех, которые давала формула Ньютона.

<sup>79</sup> См.: Минченко Л. С. Физика Эйлера. — ТИИЕИТ, 1957, т. 19, с. 243.

<sup>80</sup> См.: *Oeuvres de Lagrange*, t. I. Paris, 1867, pp. 39—148; 151—316; 318—332.

<sup>81</sup> Там же, pp. 151—316.

<sup>82</sup> Там же, pp. 296—298.

<sup>83</sup> Там же, p. 298.



возможности обращения данной им формулы, т. е. определения отношения удельных теплоемкостей газов при постоянном давлении и постоянном объеме по заданному значению скорости звука. Первый такой расчет был выполнен в рассматриваемом исследовании: «Если считать правильными данные о скорости звука французских академиков, то для этого отношения получается значение 1,4254 в соответствии с опытом».

Таким образом, уже первые сопоставления развитой Пуассоном и Лапласом теории с экспериментальными данными давали уверенность в том, что решение вековой загадки наконец-то найдено. Но оставалось еще много неясных и спорных вопросов, требовавших дальнейшего углубления основных положений теории и новых, более точных экспериментальных данных. Не хватало, по существу, главного — понимания физической сущности процессов изменения температуры газа при изменении его объема. В частности, не получил объяснения тот факт, что изменение объема газа в опыте Дарвина было связано с изменением его температуры, в то время как в опыте Гей-Люссака расширение газа происходило без изменения температуры. Этот факт не укладывался в рамки теории теплорода, объяснявшей тепловые эффекты в газах зависимостью его теплоемкости от объема: теплоемкость газа должна возрастать при увеличении объема данной массы газа и уменьшаться при сжатии газа.

В тепловой части проблемы основная задача состояла в том, чтобы установить ту зависимость между упругостью и плотностью газа, на основе которой можно было бы непосредственно получить формулу Лапласа — Пуассона для скорости звука. Требовала также углубленной разработки и математическая сторона вопроса, связанная с введением соответствующих дифференциальных уравнений, описывающих процесс распространения звуковых волн в газе с учетом возникающих при этом тепловых эффектов. Обе эти задачи были решены в последующие годы также Лапласом и Пуассоном.

Прежде чем перейти к рассмотрению теоретических исследований, остановимся на некоторых наиболее важных экспериментальных работах по определению отношения удельных теплоемкостей газов и прежде всего на классической работе Клемана и Дезорма «Экспериментальное измерение абсолютного нуля теплоты и удельной теплоемкости газов», о которой упоминалось выше (см. сноску 67).

Как мы уже знаем, согласно теории теплорода, изменение температуры тела связывалось с изменением содержащегося в нем количества теплорода. Чем выше температура тела, тем

<sup>87</sup> Значение этого опыта в истории термодинамики подробно рассмотрено в обзоре Маневрие: Maneuvrier G. Les origines de la mesure Histoire de l'expérience dite «de Clément et Desormes». Journal Physique Theor. Appl. (3), 1895, t. 4, p. 341.

<sup>88</sup> См.: Ann. de chimie et de physique, 1829, t. XII, p. 113.

больше в нем теплорода, и наоборот. Если же тело по тем или иным причинам полностью лишалось теплорода, то тем самым достигалась самая низкая из всех возможных температур — абсолютный нуль температуры. Согласно гипотезе Дальтона, максимальной теплоемкостью должен был обладать вакуум.

Клеман и Дезорм предприняли свой эксперимент именно с целью проверить эту с современной точки зрения совершенно бессмысленную гипотезу и измерить теплоемкость вакуума. Однако, несмотря на явную нелепость поставленной задачи, они получили важные результаты, которые были использованы как Лапласом и Пуассоном, так и другими физиками для проверки теоретических исследований.

Эксперимент Клемана и Дезорма сводился в конечном итоге к определению отношения теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме. Они нашли, что это отношение для воздуха равно 1,357 (что достаточно близко к современному его значению 1,41). Разработанный французскими физиками метод определения отношения  $c_p/c_v$  широко применяется и в настоящее время<sup>87</sup>.

В последующие годы точному определению отношения  $c_p/c_v$  физики уделяли достаточно большое внимание. Так, после Лапласа его идеей определения этого отношения по величине скорости звука воспользовался профессор политехнической школы Дюлонг. В своей работе «Вычисление удельных теплоемкостей упругих флюидов»<sup>88</sup> (1829) он нашел отношение теплоемкостей не только для воздуха, но и для других газов.

Дюлонг обратил внимание на то, что число, близкое к 1,4 для отношения теплоемкостей, получается не для всех газов. В своей работе Дюлонг подчеркивает этот факт, считая, что он не связан с возможными погрешностями эксперимента, хотя такие, безусловно, имели место.

Гей-Люссак опирался на правильность данных Дюлонга, полагая, что указанное отношение должно быть для всех газов одинаково близко к тому значению, которое было получено им и Вельтером (1,372). Тем не менее Дюлонг настаивал на своем и, как показало дальнейшее развитие вопроса о теплоемкостях газов, оказался прав.

---

*Дюлонг Пьер Луи*  
(1785—1838)

Французский физик и химик. Врач по образованию. С 1820 г. профессор физики Парижской Политехнической школы. С 1823 г. член Парижской Академии наук.

В предыстории термодинамики остался как автор ряда экспериментальных работ в области тепловых явлений. Наиболее важными из них являются исследования охлаждения нагретых тел при различных условиях и определение теплоемкостей твердых тел.

Большую роль в развитии атомно-молекулярной теории сыграл установленный им совместно с А. Пти закон Дюлонга и Пти.

---

Вторая закономерность, обратившая на себя внимание физиков, в области теплоемкости газов уже отмечалась выше. Она была связана с результатами опытов Делароша и Берара. Значения теплоемкостей газов, полученные этими экспериментаторами, считались настолько точными, что Био поместил их в свой фундаментальный четырехтомный «Курс экспериментальной и теоретической физики»<sup>89</sup>.

Данные Делароша и Берара были подтверждены также опытами Марсе и Де ля-Рива, определившими калориметрическим методом теплоемкости различных газов в 1827 г.<sup>90</sup>

Значительно позже, уже в 40—60-х годах XIX в., отношение  $c_p/c_v$  определялось неоднократно многими учеными — Кузеном, Гирном, Леруа, Рентгеном, Реньо и др., которые получили для воздуха в общем-то совпадающие значения, колеблющиеся в пределах от 1,38 до 1,42. Подробности обо всех этих экспериментах приведены в труде Рюльмана<sup>91</sup>. Такое обилие работ по определению  $c_p/c_v$  было вызвано дискуссией, возникшей в это время по поводу формулы Лапласа.

Что касается непосредственного определения теплоемкости газов при постоянном объеме, то экспериментальные трудности здесь были преодолены в 90-х годах XIX в. Жолли, сконструировавшим для этой цели специальный калориметр<sup>92</sup>.

## § 7. Теоретические исследования тепловых процессов

### Теоретические исследования адиабатического процесса в трудах Пуассона

В течение первых полутора десятков лет XIX в. были намечены в общих чертах контуры теории, призванной объяснить физическую сущность явлений, возникающих в газах при изменении их объема. В рамках этой теории нашло свое объяснение и расхождение между теоретическим и опытным значениями скорости звука. Для окончательного решения всей проблемы в целом необходимо было найти математическую зависимость между упругостью и плотностью газа для того случая, когда выделяющаяся при сжатии теплота нарушает пропорциональную зависимость между этими величинами, определяемую законом Бойля — Мариотта. Кроме того, необходимо было вывести дифференциальное уравнение, описывающее распространение звуковых волн, которое соответствовало бы теории Лапласа — Пуассона.

<sup>89</sup> См.: Biot J. *Traité de physique expérimentale et mathématique*. Paris, 1816, t. IV, p. 290.

<sup>90</sup> См.: *Annales de chimie et de physique*, 1827, t. XXXII, p. 209.

<sup>91</sup> См.: Rühlmann R. *Handbuch der mechanischen Wärmetheorie*, 1876, Bd. I, S. 200 и сл.

<sup>92</sup> См.: Робертс Д. *Теплота и термодинамика*. М.—Л., 1950, с. 158—159.

<sup>93</sup> См. биографию Пуассона в кн.: Араго Ф. *Биографии знаменитых астрономов, физиков и геометров*. Спб., 1861, т. III, с. 1—56.

<sup>94</sup> См.: Rankine W. J. *Miscellaneous Scientific Papers*. London, 1881.

Решение указанных двух задач также связано с именами этих великих физиков и математиков.

Рассмотрим исследования Пуассона, которые оказали большое влияние на последующее развитие термодинамики.

В течение 1823 г. с интервалом в несколько месяцев Пуассон опубликовал две работы, ставшие классическими, как и все, что выходило из-под пера этого замечательного ученого и человека<sup>93</sup>. В них он всесторонне обосновал математически и физически тот процесс в газах, который впоследствии получил название адиабатического. Это наименование для процессов, происходящих без теплообмена системы с окружающей средой (именно такие процессы и рассмотрел в своих трудах Пуассон), было предложено в 1853 г. английским физиком и инженером В. Ранкином<sup>94</sup>. Им же было предложено наименование изотермической для процессов, протекающих при неизменной температуре.

Первая работа Пуассона об адиабатическом процессе была написана в развитие его теории звука от 1807 г. Эта работа так и называлась «О скорости звука»<sup>95</sup>. Проследивая кратко историю решения этой проблемы, он указывает на то, что даже такие математики, как Эйлер и Лагранж, не могли найти правильного решения задачи и что только Лаплас первым объяснил причину расхождения теории и эксперимента в определении скорости звука своей гипотезой о нарушении закона Бойля — Мариотта при прохождении звуковой волны в воздухе.

Используя экспериментальные данные Клемана и Дезорма, он получил для скорости звука значение 331,97 м/с при температуре  $\theta = 12,5^\circ\text{C}$ , тогда как, «по данным Бюро долгот, получено экспериментальное значение 340,89 м/с при  $\theta = 15,9^\circ\text{C}$ ».

Во второй части рассматриваемой работы Пуассон дает вывод уравнения адиабатического процесса, вошедшего во все курсы термодинамики под именем уравнения Пуассона. Впервые в истории термодинамики для описания тепловых процессов здесь было применено дифференциальное исчисление. Рассматривая бесконечно малое сжатие некоторой массы газа, Пуассон говорит, что таким путем можно получить уравнение, дающее связь между давлением и плотностью газа, которое, согласно гипотезе Лапласа, должно описывать процесс сжатия и расширения упругих флюидов.

Согласно Пуассону, для бесконечно малого сжатия газа будут иметь место бесконечно малые приращения температуры и сжимаемости, т. е. можно положить, что  $\omega = d\theta$  и  $\beta = d\rho/\rho$ .

---

Пуассон Симеон Дени  
(1781—1840)

Французский математик и физик. Родился в Париже. Образование получил в Парижской Политехнической школе. С 1806 г. профессор этой школы, с 1809 г. профессор Парижского университета.

В истории термодинамики остался как автор теоретических исследований адиабатического процесса.

---

Как было показано Пуассоном ранее, сжимаемость  $\beta = \alpha\omega / (1 + \alpha\theta)$ . Полагая здесь, что нагрев происходит не на один градус, а что сжатие соответствует некоторое, достаточно малое изменение температуры  $n$ , он пишет

$$\beta = \frac{\alpha n \omega}{1 + \alpha\theta},$$

откуда

$$\frac{\beta}{n} = \frac{\alpha\omega}{1 + \alpha\theta}.$$

С другой стороны, отношение теплоемкостей  $k = 1 + \frac{\alpha\omega}{(1 + \alpha\theta)\beta}$ . Произведя элементарные преобразования, Пуассон получает  $\omega = (k - 1)n = (k - 1)(\alpha/\beta)(1 + \alpha\theta)$ . Для бесконечно малых изменений температуры и сжимаемости последнее равенство запишется в виде

$$d\theta = (k - 1) \frac{1}{\alpha} \frac{d\rho}{\rho} (1 + \alpha\theta),$$

откуда после разделения переменных Пуассон получает дифференциальное уравнение, связывающее бесконечно малое изменение температуры с бесконечно малым изменением плотности:

$$\frac{\alpha d\theta}{1 + \alpha\theta} = (k - 1) \frac{d\rho}{\rho},$$

интегрирование которого приводит к соотношению

$$1 + \alpha\theta = \left(\frac{\rho}{D}\right)^{k-1}, \quad (\text{III.1})$$

где  $D$  — плотность, соответствующая  $\theta = 0$ .

Решая последнее уравнение относительно  $\theta$ , Пуассон получает

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \left\{ \left(\frac{\rho}{D}\right)^{k-1} - 1 \right\} = 266,7^\circ \left\{ \left(\frac{v}{V}\right)^{k-1} - 1 \right\}.$$

Так как, согласно объединенному закону Бойля — Мариотта — Гей-Люссака,

$$p = \frac{\rho P}{D} (1 + \alpha\theta),$$

то соотношение (III.1) Пуассон преобразовывает к виду

$$(p/P) = (\rho/D)^k.$$

Здесь  $p = P$  — давления газа, соответствующие плотностям  $\rho$  и  $D$ . В таком виде уравнение Пуассона и увидело впервые свет.

Внимательный анализ этого вывода уравнения адиабатического процесса; который, по-видимому, впервые провели Бертран<sup>96</sup> и Ван-дер-Ваальс [7], показал, что Пуассон задолго до открытия первого начала термодинамики был очень близок к тому, чтобы решительно сказать вещественной теории теплоты

<sup>95</sup> См.: Annales de chimie et de physique, 1823, t. 23, p. 5—16.

<sup>96</sup> См.: Bertrand J. Thermodynamique. Paris, 1887.

«нет». Ван-дер-Ваальс пишет по этому поводу, что доказательство Пуассона

*«замечательно тем, что оно предполагает первое начало термодинамики, хотя Пуассон исходит из теории теплорода, и своим методом он мог бы доказать несостоятельность этой теории, если бы он глубже вник в ее противоречия» [7, с. 71].*

Возможно, что сам Пуассон интуитивно чувствовал несоответствие между примененным им методом доказательства и свойством теплоты. Теплота, согласно вещественной теории, могла только перераспределяться между телами, но не возникать и не уничтожаться, т. е. теплота рассматривалась как свойство системы, хотя в действительности не являлась таковым.

В последующие месяцы Пуассон, понимая важность полученного им уравнения не только для развития теории звука, но и для всего учения о теплоте в целом, размышлял над его более убедительным и строгим обоснованием. В результате этих размышлений им была опубликована работа «О теплоте газов и паров»<sup>97</sup>, в которой был дан несколько иной вывод уравнения Пуассона.

Если первое доказательство не вызвало особых замечаний со стороны ученых — современников Пуассона, то второе получило достаточно широкий резонанс в ученном мире. Об этом говорит тот факт, что упомянутое сочинение Пуассона было сразу же переведено на немецкий и английский языки и опубликовано в соответствующих физических журналах<sup>98</sup>. Несколько усовершенствовав второе доказательство, Пуассон поместил его в шестой главе своего «Трактата по механике», озаглавленной «Об упругих силах и теплоте газов»<sup>99</sup>.

Мы рассмотрим второй вывод уравнения Пуассона в том виде, как он приведен в «Трактате по механике».

В отличие от первого вывода, в котором дифференциальное уравнение составлено для бесконечно малых изменений температуры и плотности (именно в этом пункте Пуассон чувствовал слабость своего доказательства), в новом варианте он обходит этот пункт, составляя дифференциальное уравнение для количества теплоты, которое он полагает зависящим от плотности газа  $\rho$  и давления  $p$ . Таким образом, исходным является равенство

$$q = f(p, \rho), \quad (\text{III.2})$$

где  $f$  — подлежащая определению функция. Вторым исходным уравнением является уравнение, объединяющее законы Бойля — Мариотта и Гей-Люссака, которое Пуассон записывает в виде

$$p = \text{const } \rho (1 + \alpha\theta). \quad (\text{III.3})$$

<sup>97</sup> См.: Ann. de chim. et de phys., 1823, t. 23, p. 337.

<sup>98</sup> См.: Annalen der Physik, 1824, v. 76, S. 269; Philosophical Magazine, 1823, v. 62, p. 328.

<sup>99</sup> См.: Poisson S. Traite de mécanique. Paris, 1823, t. II, pp. 637—662.

Тогда, дифференцируя (III.2) по  $\theta$ , а (III.3) — в предположении  $\rho = \text{const}$  и находя производную  $dp/d\theta$ , он получает теплоемкость газа при  $\rho = \text{const}$ <sup>100</sup>:

$$C_1 = \frac{dq}{dp} \frac{dp}{d\theta} = \frac{dq}{dp} \frac{\alpha p}{1 + \alpha \theta}. \quad (\text{III.4})$$

Аналогичным образом, дифференцируя (III.3) в предположении  $p = \text{const}$  и находя производную  $d\rho/d\theta$ , Пуассон получает теплоемкость при  $p = \text{const}$ <sup>101</sup>:

$$C = \frac{dq}{d\rho} \frac{d\rho}{d\theta} = - \frac{dq}{d\rho} \frac{\alpha p}{1 + \alpha \theta}. \quad (\text{III.5})$$

Поделив далее (III.4) на (III.5) и обозначив отношение теплоемкостей через  $k$ , он получает

$$\frac{C_1}{C} = - \frac{\rho \frac{dq}{dp}}{\rho \frac{dq}{d\rho}} = \frac{1}{k}. \quad (\text{III.6})$$

откуда и следует дифференциальное уравнение для количества теплоты  $q$ . Полагая отношение теплоемкостей  $k$  независимым от температуры и давления (чему обоснование Пуассон не дает), он интегрирует дифференциальное уравнение

$$\rho \frac{dq}{d\rho} + k\rho \frac{dq}{dp} = 0 \quad (\text{III.7})$$

и получает для  $q$  равенство

$$q = \Phi(\rho^k/p), \quad (\text{III.8})$$

где  $\Phi$  — некоторая произвольная функция.

Обратив (III.8), он получает уравнение, связывающее давление и плотность, в виде

$$p = \rho^k \Phi(q). \quad (\text{III.9})$$

Так как вид функции  $\Phi$  остается неизменным при изменении  $\rho$  и  $p$ , то, полагая, что давлению  $p'$  соответствует плотность  $\rho'$ , согласно (III.9) можно записать

$$p' = \rho'^k \Phi(q). \quad (\text{III.10})$$

Исключив из двух последних равенств функцию  $\Phi(q)$ , Пуассон получает искомое уравнение адиабатного процесса:

$$p' = p (\rho'/\rho)^k. \quad (\text{III.11})$$

Далее, применяя уравнение (III.3) совместно с (III.11), Пуассон получает уравнение для определения температуры:

$$\Theta' = (266,67 + \theta) (\rho'/\rho)^{k-1} - 266,67. \quad (\text{III.12})$$

«Эти уравнения, — заключает Пуассон, — определяют законы упругости и температуры газа, сжатие и расширение которого изменяет содержащуюся в

<sup>100</sup> В современных обозначениях величине  $C_1$  соответствует  $C_v$ .

<sup>101</sup> В современных обозначениях величине  $C$  соответствует  $C_p$ .

нем теплоту... Эти же уравнения связывают давление, плотность и температуру, когда газ находится в сосуде, непроницаемом для теплоты, или, в частности, когда сжатие газа вызвано явлением звука, если предположить, что вследствие быстроты процесса потеря теплоты практически сведена к нулю»<sup>102</sup>.

Что касается вида функции  $\Phi(q)$ , то здесь Пуассон замечает, что для ее определения «необходима новая гипотеза».

В этом же сочинении Пуассон выводит и дифференциальное уравнение для процесса распространения звука в упругой среде.

В рассмотренном выводе Пуассон, конечно, также не избежал той трудности, которую он интуитивно чувствовал в предыдущей работе, поскольку и здесь он основывался на теории теплорода. Допуская справедливость условия (III.2), что казалось вполне естественным в соответствии с теорией теплорода, он тем самым фактически рассматривал количество теплоты как функцию состояния системы. Таким образом, в скрытой форме трудность была перенесена с одного допущения (в первом выводе) на другое (во втором выводе).

Надо сказать, что теория, развитая Лапласом и Пуассоном, встретила много возражений со стороны физиков, как только они стали знакомиться с ней по первым публикациям. Неточные значения основных физических констант — плотности воздуха и ртути, ускорения силы тяжести, а также разноречивые значения отношения теплоемкостей  $c_p/c_v$ , полученных разными авторами, — все это приводило к тому, что теоретическое значение скорости звука, вычисленное по формуле Лапласа — Пуассона, все же значительно отклонялось от его опытного значения<sup>103</sup>.

### Газовые законы и молекулярно-кинетическая теория

В каком отношении находилась корпускулярная гипотеза теплоты со всеми теми открытиями в области газового состояния вещества, которые были рассмотрены выше? Если просмотреть работы физиков, которые писали о свойствах газов в связи с тепловыми явлениями, то ни в одной из этих работ мы не встретим даже попыток как-то объяснить наблюдавшиеся явления с точки зрения корпускулярной гипотезы. В тепловых эффектах, возникающих при изменении объема газа, видели наглядное экспериментальное подтверждение основных положений теории теплорода, тем более что теория Лапласа — Пуассона, исходящая из основного принципа этой теории о неунничтожимости теплорода, приводила к соотношениям, хорошо объяснявшим весь круг явлений и удовлетворительно совпадавшим с данными опыта. Таким образом, все укладывалось в логическую схему вещественной теории теплоты, и в этом отношении физики 20-х годов XIX в. в подавляющем большинстве не были подвержены сомнениям.

<sup>102</sup> Annales de chimie et de physique, 1823, t. 23, p. 340.

<sup>103</sup> В 1822 г. Лаплас, используя новейшие данные о теплоемкостях воздуха, вычислил по своей формуле скорость звука и нашел, что она равна 340,9 м/с. См.: Laplace P. Sur la vitesse du son. Annales de chimie et de physique, 1822, t. XX, p. 266.



Однако независимо от сложившейся ситуации в области корпускулярной гипотезы в рассматриваемый период были получены весьма существенные результаты, все значение которых в полной мере было понято лишь в дальнейшем.

После объяснения Д. Бернулли и Ломоносовым на основе корпускулярной гипотезы закона Бойля—Мариотта следующий шаг был сделан в начале XIX в. Он опять связан с именами Дальтона и Гей-Люссака и примыкает к ранее рассмотренным работам этих выдающихся исследователей. Прежде всего остановимся на взглядах Дальтона относительно физической структуры газа (по его терминологии, упругого флюида) и на объяснении им явления диффузии, незадолго перед этим открытого Вольта (1796), а также следствиях, вытекающих из этого объяснения.

Согласно Дальтону,

*упругие «флюиды построены из частиц, обладающих далеко распространяющейся атмосферой тепла, причем емкость, или объем, атмосферы часто в одну или две тысячи раз превышает объем частицы в жидком или твердом состоянии...*

*Когда два (или более) упругих флюида, частицы которых при смешивании не соединяются химически, приводятся в соприкосновение, причем каждого взято по одному объему, они занимают пространство обоих объемов, равномерно распределяются друг в друге и остаются в таком состоянии, каковы бы ни были их удельные веса...* [18, с. 44—46].

К этому выводу Дальтон пришел на основании своих опытов с различными газами, которые он проводил в период 1801—1803 гг.: две герметически закрытые колбы, содержавшие различные газы, соединялись между собой трубкой и устанавливались вертикально одна над другой. При этом в нижней колбе находился более тяжелый газ, в верхней — более легкий. Опыт проводился в течение нескольких часов, после чего исследовалось содержимое обеих колб.

*«Опыты эти,— заключает Дальтон,— вполне убеждают меня в том, что два упругих флюида, приведенные в соприкосновение, неизменно смешиваются между собой даже в том случае, когда какие-либо движения внутри них тщательно устранены... Они доказывают, на мой взгляд, тот замечательный факт, что более легкий упругий флюид не может оставаться отдельно над флюидом, более тяжелым... но что оба они постоянно стремятся проникнуть друг в друга... причем удельный вес их не оказывает другого влияния, кроме замедления или ускорения процесса»* [18, с. 67].

Исследования диффузии привели Дальтона к открытию закона, носящего его имя,— к закону независимости давления в газовых смесях. *«Когда любые два, или более, смешанных газа достигают равновесия, упругое действие каждого из них на стенку сосуда или на какую-либо жидкость в точности таково, как если бы при этом присутствовал только один этот газ, занимая весь объем, а все другие газы были бы удалены»* [18, с. 67]. Этот закон Дальтон считал очень важным для понимания многих явлений, происходящих в газах. Свой закон Дальтон распространял на смесь газа с паром, доказав независимость давления водяного пара в воздухе и в пустоте.

Закон Дальтона встретил многочисленные возражения со стороны последователей химической теории растворения, полагавших, что этот закон не может иметь места, поскольку вследствие взаимного сродства газов они растворяются друг в друге.

Однако, несмотря на это, Био уже вскоре включил закон Дальтона, как неоспоримый опытный факт, в свой курс физики.

Развиваемая Дальтоном физическая атомистика была призвана объяснить свойства и физические процессы, происходящие в газах под действием теплоты и в результате явления диффузии. Опираясь в своих исходных посылах на механистическую атомистику Ньютона и Бойля, Дальтон, однако, взял лишь их основную идею: все явления природы обусловлены действующими между частицами силами притяжения и отталкивания. Но Ньютон оставил без ответа вопрос относительно причины отталкивающих сил, что, согласно Дальтону, весьма важно для понимания физических свойств газов.

В противоположность Бойлю и другим последователям корпускулярной гипотезы теплоты, Дальтон развивает свои представления о постоянно движущихся атомах не на основе механистической концепции, а на основе представлений об особых теплородных оболочках, окружающих атомы. Наличие этих оболочек и является причиной отталкивания. Поэтому Дальтон представлял себе газ статической моделью, лишенной внутреннего движения. Такое представление приводило к многим трудностям всей дальтоновской теории в целом. Это же представление не позволило Дальтону увидеть действительный механизм явления диффузии.

Таким образом, общая методологическая концепция английского химика двойственна. С одной стороны, он выступает как последовательный метафизик, когда рассматривает природу теплоты и тепловых явлений. Теплота, согласно Дальтону, *«есть определенный и своеобразный флюид sui generis, наиболее характерная черта которого состоит в том, что его частицы отталкивают друг друга, но притягивают частицы других веществ»* [18, с. 14]. И он выступает как механист, когда рассматривает строение и свойства газа в результате действия двух противоположных сил — отталкивания и притяжения.

Исследования Дальтона встретили сочувствие и поддержку у Гей-Люссака, который прямыми экспериментами подтвердил, в частности, и его закон о парциальных давлениях.

В 1808 г., продолжая свои ранее начатые совместно с Гумбольдтом исследования, Гей-Люссак установил закон кратных отношений для химически взаимодействующих газов: *газы, действуя друг на друга, соединяются по объемам в простых отношениях*, как, например, 1 : 1, 1 : 2 или 2 : 3. Сам Гей-Люссак, а также химик Берцелиус и Дальтон сделали попытку истолковать этот закон на основе атомистической гипотезы, введя гипотезу, согласно которой в равных объемах газов при одинаковых условиях находится одинаковое количество частиц — атомов. Но

указанная атомистическая интерпретация закона Гей-Люссака столкнулась с некоторыми, противоречащими ей фактами. Так, например, сам Гей-Люссак нашел, что при соединении одного объема водорода с одним объемом хлора должен образоваться один объем хлористого водорода  $\text{HCl}$ , поскольку одна частица  $\text{H}$  соединяется с одной частицей  $\text{Cl}$ , как это следует из гипотезы Гей-Люссака — Берцелиуса. Однако опыт показывает, что получается также два объема  $\text{HCl}$ . Это дало повод Дальтону отказаться от подобной интерпретации закона кратных отношений и вообще отбросить указанную гипотезу, как нереальную. По этому поводу он писал в своей «Новой системе химической философии»:

*«Его (Гей-Люссака) представление об объемах аналогично моему представлению об атомах, и, если бы можно было доказать, что все упругие флюиды имеют в одинаковых объемах равное число атомов или числа, относящиеся как 1; 2; 3 и т. д., то обе гипотезы стали бы одной с тем различием, что моя гипотеза универсальна, а его применима только к упругим флюидам. Гей-Люссак не мог не видеть, что подобная гипотеза была развита мною и отброшена, как не выдержавшая критики; однако же, поскольку он возродил эту гипотезу, я сделаю несколько замечаний по поводу нее, хотя я не сомневаюсь, что он и сам скоро увидит ее непригодность» [18, с. 61].*

Но Дальтон в своем прогнозе ошибся. Все недоразумение происходило из того, что в рассматриваемую эпоху смешивались два разных понятия — понятие «атом» и понятие «молекула»:

*«При всей неясности своих взглядов Гей-Люссак был гораздо ближе к действительности, нежели Дальтон. В признании равного числа атомов газов в равных объемах при одинаковых условиях слабой стороной было не равенство числа частиц (как думал Дальтон), а то, что частицы смешивались с атомами. Момент равенства числа частиц материи был здоровым зерном в еще недостаточно ясных взглядах Гей-Люссака и его сторонников, и отказываться от него, как это делал Дальтон, значило тянуть химию назад. Уточнения и развития требовал как раз другой момент, который Дальтон считал непреложно решенным, а именно вопрос о самих частицах» [18, с. 71].*

Авогадро Амедео  
(1776—1856)



Родился в Турине (Италия). Физику и математику изучал самостоятельно. С 1806 г. преподаватель физики в среднем учебном заведении, с 1820 г. профессор Туринского университета. Его работы относятся к различным областям физики и химии, но мировое признание получили исследования в области атомистики. Авогадро — автор важного «закона Авогадро», сыгравшего большую роль в развитии молекулярно-кинетической теории.

Спустя год после «пророчества» Дальтона итальянский химик А. Авогадро опубликовал работу «Опыт способа определения относительных масс элементарных молекул тел и отношений, в которых они вступают в соединения»<sup>104</sup> (1811). В этой работе он разрешил все противоречия, возникшие между гипотезой Гей-Люссака — Берцелиуса и опытом. Для обоснования закона кратных отношений на атомистической основе Авогадро формулирует два общих принципа:

1) все вещества, простые и сложные, образованы составными молекулами (*molecules integrales*), которые сами состоят из элементарных молекул (*molecules elementaire*) (т. е. атомов);

2) в равных объемах любых газов при одинаковых условиях содержится одно и то же число молекул.

Оба закона Авогадро явились тем фундаментом, на котором в дальнейшем стала воздвигаться атомная теория в химии, несмотря на то что в первые годы идеи Авогадро не встретили одобрения<sup>105</sup>.

В предыстории термодинамики рассмотренные исследования и гипотезы важны в том отношении, что они, хотя и с трудом, пробивали дорогу молекулярно-кинетическим представлениям и тем самым способствовали формированию правильных представлений о природе теплоты. Другое их значение в том, что они подготовили почву, на которой возможно было проводить термодинамические расчеты, связанные с выведенным позже уравнением состояния идеального газа.

### Исследование теплоемкости твердых тел.

#### Дальнейшее развитие учения о тепловом излучении

Первые два десятилетия XIX в. характерны в области учения о теплоте не только большим количеством весьма важных экспериментальных работ и новых гипотез, но также и тем, что в это время были сделаны первые успешные попытки применения для описания тепловых явлений математического анализа, что совершенно не имело места в предшествующую эпоху. В XVIII в., как известно, математический анализ достиг значительного развития и в трудах таких корифеев, как Эйлер, Лагранж, Лаплас, Даламбер и др., уже широко применялся для решения механических и некоторых физических проблем. Но к тепловым явлениям аппарат математического анализа еще не применялся. Видимо, одна из причин этого заключалась в недостаточной разработке физических основ учения о теплоте.

Пуассон, как мы видели, был первым, применившим дифференциальное исчисление для анализа тепловых свойств газов. К этому же времени относится и применение математического анализа к вопросу о теплопроводности твердых тел.

Вещественная теория тепла, представлявшая процесс тепло-

<sup>104</sup> См.: *Journal de Physique chimie et d'histoire naturelle*, 1811, t. 73.

<sup>105</sup> См.: Файерштейн М. Г. О роли Авогадро в истории развития учения о молекуле.— ТИИЕиТ, 1960, т. 31, с. 3—14.

проводности в твердых телах как движение непрерывного флюида — теплорода, в этом отношении открывала для математиков большие возможности.

Первые попытки, относящиеся к изучению теплопроводности твердых тел, были сделаны еще во второй половине XVII в. Этим вопросом, в частности, занимались Рихман, Франклин, Румфорд и Ламберт. Результаты, полученные ими, имели лишь частный интерес и влияния на всю проблему в целом не оказали. Несколько больший интерес представляло исследование Био «Мемуар о распространении теплоты» (1804), в котором французский физик формулирует закон стационарного распределения температуры

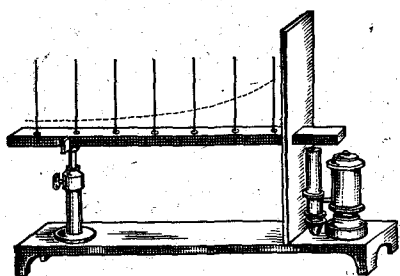


Рис. 15. Прибор Био для исследования теплопроводности

в железном брусе, нагреваемом с одного конца. Прибор, примененный Био для изучения этого явления, показан на рис. 15. В дальнейшем этот закон был подтвержден экспериментально. Позже в неоднократно упоминавшемся учебнике экспериментальной и теоретической физики (кстати сказать, наиболее фундаментальном курсе физики первой половины XIX в.) Био указывает, что распределение тепла в твердом теле должно описываться

дифференциальным уравнением в частных производных.

Общая теория теплопроводности в твердых телах была разработана французским математиком Жозефом Фурье в период с 1807 по 1822 г.

В непосредственной связи с исследованием теплопроводности твердых тел находились экспериментальные и теоретические работы, относящиеся к установлению закона охлаждения нагретого тела. Согласно теории Фурье, распределение температур в самом теплопроводящем теле существенно зависит от процесса теплообмена этого тела с окружающей средой. Этот теплообмен обусловлен двумя факторами — непосредственной передачей тепла от нагретого тела к более холодной среде, непосредственно соприкасающейся с телом, например к воздуху, и излучением тепла в окружающее пространство. Именно последнее обстоятельство стимулировало большой интерес Фурье к вопросам теплового излучения.

Выше уже говорилось о том, что еще Ньютон, а позже Рихман установили закон, согласно которому скорость охлаждения нагретого тела пропорциональна разности температур этого тела и среды, его окружающей. Но закон Ньютона — Рихмана требовал уточнений, поскольку влияние внешних условий на интенсивность теплообмена тела и среды в достаточной степени в XVIII в. не было изучено.

В связи с этим в 1818 г. Дюлонг и Пти разработали и осу-

ществили серию тщательно продуманных экспериментов, в которых они изучали влияние на скорость теплообмена двух факторов, указанных Фурье. В частности, ими было показано, что в пустоте, когда охлаждение происходит только из-за действия второго фактора, т. е. теплового излучения, его скорость зависит не только от разности температур тела и среды, как это следует из закона Ньютона — Рихмана, но также и от температуры самой среды. Дюлонг и Пти показали приближенный характер закона охлаждения Ньютона — Рихмана, который оказался более или менее точным лишь для малых разностей температур...

В другой серии экспериментов французские исследователи определяли скорость охлаждения нагретого тела в различных газах. Они нашли, что интенсивность теплообмена в этом случае определяется плотностью и температурой газа. Они подтвердили также высказанные ранее предположения о влиянии теплоемкости тела на скорость его охлаждения. Все экспериментальные исследования Дюлонга и Пти были опубликованы в том же 1818 г.<sup>106</sup> и удостоены премии Парижской Академии наук.

То обстоятельство, что скорость охлаждения оказалась связанной с теплоемкостью этого же тела, побудило Дюлонга и Пти специально исследовать возможность применения этой связи для определения удельных теплоемкостей различных веществ. Этому вопросу они посвятили специальную работу, опубликованную годом позже, в 1819 г.<sup>107</sup> Надо сказать, что попытки такого рода, т. е. определение теплоемкостей по времени охлаждения тела, делались и раньше. Но из-за грубой методики эксперимента и большого количества неучтенных ошибок эти попытки не привели к существенным результатам. Дюлонг и Пти, тщательно устранив побочные влияния, сумели указанным способом определить с большой степенью точности удельные теплоемкости различных веществ и благодаря этому установить общий закон для теплоемкостей химически простых веществ.

Еще задолго до открытия Дюлонга и Пти Дальтон предсказывал, что рано или поздно будет открыт какой-либо общий принцип о теплоемкостях. Уж очень тесно теплоемкость связывалась с физическими и химическими свойствами вещества. В «Новой системе химической философии» Дальтон писал:

*«Насколько мне известно, нет ни одного установленного факта относительно удельных теплоемкостей тел, как упругих, так и жидких... и надо надеяться, что вскоре какой-либо принцип... будет распространен на все вообще твердые и жидкие тела»* [18, с. 19—20].

Именно такой общий принцип и нашли экспериментально французские физики. Они установили закон, согласно которому *произведение удельных теплоемкостей химически простых*

<sup>106</sup> См.: Dulong et Petit. Recherches sur la mesure de températures et sur les lois de la communication de la chaleur; Annales de chim. et de phys., 1818, t. VII, pp. 113, 225.

<sup>107</sup> См.: Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur. Annales chim. Phys., 1819, t. X, p. 395.

веществ на их атомный вес для всех веществ есть число постоянное, или, в формулировке самих авторов, «атомы всех простых веществ имеют одинаковую теплоемкость». Вначале закон Дюлонга и Пти встретил много возражений, тем более что некоторые химически простые вещества ему не подчинялись, и эти исключения никак не могли быть объяснены. Но были и такие ученые, которые интуитивно почувствовали всю важность этого закона для физики и химии. Так, Берцелиус в 1821 г. высказался о законе Дюлонга и Пти в том смысле, что «если он подтвердится, то будет одной из прекраснейших частей теоретической химии»<sup>108</sup>.

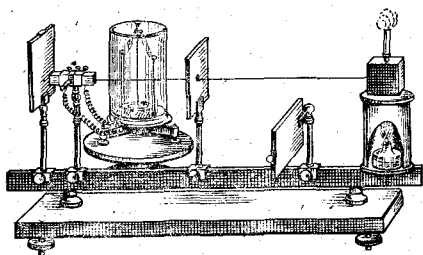


Рис. 16. Установка Меллони для исследования теплового излучения

Правильно оценил значение этого закона и Авогадро, усмотрев в нем экспериментальную основу для проверки своей гипотезы относительно числа молекул в равных объемах различных газов. Предвидение указанных ученых оказалось правильным. Большое значение закона Дюлонга и Пти в развитии атомистики и молекулярно-кинетической теории теплоты хорошо известно.

Позже, в 30—40-х годах XIX в., Ф. Нейман, Реньо и Г. Копп подтвердили этот закон более точными экспериментами и распространили его на химические соединения. Известные исключения для C, В и Si, естественно, в то время оставались загадочными и объяснены быть не могли.

Рассмотрим вкратце теперь некоторые основные исследования в области теплового излучения, которые были проведены в рассматриваемый период.

Уже говорилось выше о большом интересе к этой проблеме Фурье. В период с 1817 по 1825 г. французский математик провел большое число теоретических исследований<sup>109</sup> теплового излучения, главная цель которых была не выяснение каких-либо чисто физических сторон явления, а его математический анализ. Задача Фурье в полном соответствии с его исследованием теплопроводности состояла в том, чтобы дать математическое описание процесса лучистого теплообмена, на основе которого можно было бы установить закон охлаждения нагретого тела.

Основной теорией, вокруг которой и на основе которой происходило дальнейшее развитие учения о тепловом излучении, являлась теория подвижного равновесия Прево. В этой важнейшей физической теории первой половины XIX в. впервые

<sup>108</sup> Цит. по кн.: Соловьев Ю. И. Герман Иванович Гесс. М., 1962, с. 42.

<sup>109</sup> См.: Oeuvres de Fourier. Paris, 1888, t. II, p. 333—336.

четко определилась связь между процессами лучеиспускания и лучепоглощения данного тела. Ранее начатые в этой части исследования Лесли были продолжены итальянским физиком М. Меллони, немецким К. Кноблаухом и другими учеными. Для интегрального излучения была найдена важная зависимость между лучеиспусканием и лучепоглощением: *тела, которые сильнее поглощают, сильнее и испускают, и наоборот*. Было по этому поводу высказано и мнение, что лучеиспускающая и лучепоглощающая способности не только пропорциональны между собой, но и равны. Необходимы были новые исследования, тем более что вопрос о подобных соотношениях для монохроматического излучения оставался открытым.

Впервые этим вопросом занялся Меллони совместно с Нобили в 1831 г. в связи с изучением теплового спектра Солнца и прозрачности различных веществ для тепловых лучей. Они установили, что тепловые лучи очень разнородны по своему составу и в различной степени пропускаются водой. Позже Меллони показал, что таким же свойством обладают и другие прозрачные среды. Этот же ученый нашел, что спектральный состав теплового излучения весьма разнообразен у различных источников теплового излучения. Установка, которой пользовался Меллони, изображена на рис. 16.

С исследованиями Меллони связано также окончательное доказательство тождества основных свойств световых и тепловых лучей. Он на ряде опытов показал, что тепловые лучи преломляются и отражаются по таким же законам, как лучи света. Защитники гипотезы волновой природы теплоты, естественно, в этом факте увидели еще одно подтверждение своих взглядов. Споры возникали лишь по вопросу о том, распространяются световые и тепловые лучи в одном эфире или каждый вид лучей

*Меллони Маччедонио*  
(1798—1854)

Итальянский физик. Родился в Париже и там же получил образование. В 1824—1831 гг. профессор физики Пармского университета. С 1831 по 1839 г. живет в Париже, не занимая какой-либо официальной должности. С 1839 г. директор Консерватории искусств и ремесел в Неаполе.

В истории термодинамики остался как автор важных исследований теплового излучения.





распространяется в своем собственном эфире. Ампер, например, высказался в пользу первого предположения и пришел к заключению, что теплота — это колебательное движение атомов, происходящее внутри частиц.

Исследования Меллони были продолжены Кноблаухом, который нашел, что аналогия между световыми и тепловыми лучами может быть продолжена на все без исключения свойства света, так как тепловые лучи могут дифрагировать, двойко преломляться и т. д. Он также показал, что все различие между лучами света и тепла заключается в длине волны.

Провостэ и Десен специально исследовали вопрос о соотношении между лучеиспусканием и лучепоглощением нагретого тела.

### Выводы

Мы рассмотрели длительный период развития учения о теплоте, насыщенный важными теоретическими и экспериментальными исследованиями. Многие результаты, полученные в это время, позже органически вошли в термодинамику. Не была рассмотрена нами лишь одна основополагающая работа этого периода — выдающийся трактат французского инженера Сади Карно «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу». Именно эту работу, опубликованную в 1824 г., и принято считать началом истории термодинамики как науки. Однако, прежде чем перейти к анализу указанного труда, подведем итоги и еще раз вспомним те результаты из истории развития учения о теплоте, которые в конечном счете привели в середине XIX в. к открытию принципа эквивалентности теплоты и работы — фундамента, на котором стало возможным объединение разрозненных фактов в единую стройную систему знаний о теплоте и ее законах.

Можно считать, что начало развитию учения о теплоте было положено на рубеже XVI—XVII вв., когда был изобретен простейший термоскоп. В результате этого изобретения появилась возможность перехода от простых наблюдений к количественному изучению тепловых явлений. Превращение термоскопа в термометр составило эпоху в науке и привело к новым открытиям.

Благодаря термометру удалось разграничить два наиболее важных, фундаментальных понятия учения о теплоте — понятия температуры и количества теплоты, что само по себе означало значительный прогресс в этом учении. Другим важным моментом, связанным с применением термометра, явилось открытие закона термического равновесия, как известно, одного из важнейших термодинамических принципов.

Вторым важнейшим экспериментальным достижением в области учения о теплоте явилось изобретение калориметра и разработка простейших методов калориметрического исследования тепловых свойств вещества. Благодаря применению калориметра и термометра был сформулирован ряд важнейших понятий термодинамики, таких, как теплоемкость, скрытая теплота плавления и кипения, теплота сгорания.

Оба указанных изобретения стимулировали значительный прогресс в изучении тепловых явлений не только в части экспериментальной, но также и теоретической: были исследованы простейшие термодинамические свойства газов, открыты законы Бойля — Мариотта и Гей-Люссака. Клапейрон позже объединил оба закона в уравнение состояния идеального газа, сыгравшее большую роль в термодинамических исследованиях В. Томсона и Клаузиуса. Были открыты тепловые эффекты, сопровождающие изменение объема газа, проведены Пуассоном и Лапласом важные теоретические исследования адиабатического процесса.

Значительным достижением теплофизики в рассматриваемый период явилось открытие некоторых закономерностей теплового излучения и создание Превю на этой основе теории подвижного теплового равновесия.

Экспериментальные исследования теплоемкостей газов и твердых тел, несомненно, внесли свою долю в развитие как атомистической теории, так и общей феноменологической теории теплоты.

И наконец, открытие и исследование взаимосвязи между теплотой и другими явлениями — механическими, электрическими, химическими и т. п. — заложили тот фундамент, на котором в середине XIX в. был сформулирован закон сохранения и превращения энергии — важнейший закон природы.

Для истории термодинамики особенно важными явились исследования взаимосвязи между теплотой и механической работой. В этой связи отметим, что именно формирование в рамках механики понятий энергии и работы, а в учении о теплоте — понятия количества теплоты, в конечном итоге привело к открытию принципа эквивалентности теплоты и работы — первого начала термодинамики. Таким образом, можно утверждать, что в важнейшей своей части термодинамика явилась синтезом механики и учения о теплоте.

Уже на ранней стадии развития учения о теплоте намечились два направления: феноменологическое, основу которого составляла вещественная теория теплоты, и молекулярно-кинетическое, опиравшееся на представление о теплоте как роде движения частичек тел. В основе вещественной теории — теории теплорода — лежало представление о теплоте как особом веществе, подчиняющемся «закону сохранения теплорода», который лежал в основе всех калориметрических расчетов. Точка зрения на теплоту как на несоздаваемое и неуничтожаемое вещество, естественно, приводила к выводу о том, что теплота является свойством самой системы. Именно так она и проявляла себя, например, в термохимических явлениях.

Мы уделили достаточно внимания истории возникновения и развития теории теплорода. К сказанному добавим еще следующее. В некоторых руководствах по физике и термодинамике, а также историко-физических работах высказывалось мнение о том, что на основе теории теплорода никаких положительных

достижений получено не было. Что это не так, видно хотя бы из простого перечня тех достижений теории теплоты, которые были получены в рамках вещественной теории тепла: вывод уравнения адиабатического процесса Пуассоном и решение на этой основе загадки скорости звука в газах, теория Сади Карно — выдающееся достижение теоретической теплофизики периода господства теории теплорода, аналитическая теория теплопроводности Фурье, теория подвижного равновесия Прево.

Вследствие своей простоты и наглядности теория теплорода получила большое распространение среди физиков и казалась весьма убедительной при объяснении различных теплофизических явлений. Неудивительно поэтому, что почти полтора века она безраздельно господствовала в науке. Вот оценка теории теплорода, данная Энгельсом:

«В течение почти двух столетий теплота рассматривалась не как форма движения обыкновенной материи, а как особая таинственная материя; только механическая теория теплоты осуществила здесь необходимое перевертывание. Тем не менее физика, в которой царила теория теплорода, открыла ряд в высшей степени важных законов теплоты. В особенности Фурье и Сади Карно расчистили здесь путь для правильной теории, которой оставалось только перевернуть открытые ее предшественницей законы и перевести их на свой собственный язык» [1, с. 31—32].

Вместе с тем Энгельс указывает и на то, что в силу своей ложной основной посылки теория теплорода не давала возможности довести до конца разработку того или иного вопроса: так, говоря о исследованиях Сади Карно, он писал, что Карно

...«добрался почти до сути дела; полностью разобраться в вопросе ему помешал не недостаток фактического материала, а исключительно только предвзятая ложная теория..., которая была навязана физикам не какой-нибудь злокозненной философией, а придумана ими самими при помощи их собственного натуралистического способа мышления, столь якобы превосходящего метафизически-философствующий способ мышления» [1, с. 90].

О положительном вкладе теории теплорода в науку писали и некоторые физики. Так, английский ученый Г. Каллендер в своем докладе «Представление о теплороде в термодинамике»<sup>110</sup> (1912) говорил:

*«Воображаемый антагонизм между обеими теориями (теорией теплорода и молекулярно-кинетической.—Я. Г.) не имеет под собой реальной почвы. Эти две теории скорее следует рассматривать как два различных способа описания тех же явлений. Ни один из них не является исчерпывающим без другого».*

Переходя конкретно к характеристике теории теплорода, Каллендер отмечал:

*«Простого представления о теплороде как об измеримом количестве чего-то было достаточно для многих целей; это представление в руках Лапласа и дру-*

<sup>110</sup> В сб.: Новые идеи в физике. Спб., 1913, № 6, с. 125.

гих привело к верным результатам при определении отношения теплоемкостей газов (при постоянном объеме и постоянном давлении), для адиабатического расширения газов и для других фундаментальных вопросов; но все же многие вопросы, касающиеся взаимоотношения между теплотой и работой оставались темными».

Как стало ясно в дальнейшем, особенно большое значение имели исследования адиабатического процесса в газах. Именно эти исследования вплотную подвели ученых к открытию принципа эквивалентности теплоты и работы. Единственно, чего не хватало физикам, открывшим и изучившим адиабатические явления, так это понимания физической сущности этих явлений:

«Не было понято, почему в опыте Дарвина изменение объема газа сопровождается изменением температуры, а в опыте Гей-Люссака — нет. Не было понято, почему в опыте Румфорда пушки нагревались больше при холостом выстреле, чем при выстреле ядром.

История покажет, что только этого понимания и не хватало для открытия одного из основных законов термодинамики — первого начала.

В сороковых годах XIX в. станет ясно, что открытие этого закона могло произойти в любое время после 1823 г. Уравнение состояния газа было установлено Гей-Люссаком своим опытом. Деларош и Берар измерили теплоемкость воздуха при постоянном давлении. Пуассон вывел уравнение для отношения  $c_p/c_v$ . Дезорм и Клеман провели свой опыт. Лаплас правильно объяснил опыт Дезорма и Клемана. Вычисление  $c_p/c_v$  по уравнению Пуассона стало возможным. Вся подготовительная работа для открытия закона была выполнена. Не хватало только одного — понимания смысла полученных результатов»<sup>111</sup>.

Таким образом, мы приходим к выводу, что теория теплорода была исторически необходимым этапом в развитии учения о теплоте. Ее положительная роль заключалась в том, что она объединила целый ряд фактов и частных теорий, систематизировала их и объяснила с единой точки зрения. Но не только в этом заслуга теории теплорода в истории термодинамики. Ее заслуга также и в том, что она в какой-то мере верно отражала некоторые действительные закономерности тепловых явлений и в ряде специальных случаев приводила к верным результатам (уравнение Пуассона, квазистатический цикл Карно, закон Гесса и т. п.).

Как будет показано дальше, непротиворечивые результаты в этих случаях получались потому, что исходные предпосылки содержали те условия, при выполнении которых количество теплоты в данной системе могло быть рассматриваемо как неизменное.

Убедительных экспериментов, указавших на несостоятельность теории теплорода, на протяжении этого отрезка ее истории сделано не было. Теория теплорода не могла, однако, объяснить выделение большого количества тепла при сверлении орудийных стволов в опытах Румфорда. Этот факт, несомненно, указывал на возникновение теплоты при затрате работы и поэтому свидетельствовал о том, что теплота не является веществом. Все же считать

<sup>111</sup> Кричевский И. Р. Понятия и основы термодинамики. М., 1962, с. 72—73.

этот эксперимент решающим в судьбе теории теплорода (такая мысль высказывалась неоднократно в исторической литературе по физике) не было оснований, поскольку он не был подкреплен количественными расчетами и не получил в то время убедительного обоснования. Именно поэтому В. Томсон и Тэт критиковали точку зрения Тиндаля, считавшего эксперименты Румфорда «прекрасными и поучительными» и вместе с тем «роковыми для материальной теории теплоты»<sup>112</sup>.

«Роковыми» для теории теплорода оказались исследования Р. Майера и Д. Джоуля. Именно они завершили крах всей метафизической концепции невесомых флюидов, начало которому было положено Ломоносовым и Лавуазье.

Что касается корпускулярной гипотезы, то, как мы видели, она также постоянно находилась в поле зрения физиков и философов, пытавшихся в какой-то степени разработать ее основы, поскольку многим исследователям было ясно, что точка зрения на теплоту как род движения давала возможность глубже проникнуть в механизм тепловых явлений. Однако практическое осуществление такой программы в то время было просто невозможным из-за отсутствия каких-либо достоверных сведений об атомах и молекулах. Поэтому приверженцы корпускулярной гипотезы вынуждены были прибегать при построении своих концепций к весьма искусственным гипотетическим допущениям, подчас весьма неубедительным и экспериментальную проверку которых практически невозможно было осуществить. Естественно поэтому, что большинство физиков отдавало предпочтение теории теплорода, как более простой и наглядной, тем более что она соответствовала и наблюдаемым фактам.

Противопоставление корпускулярной гипотезы теории теплорода, проводившееся на протяжении XVIII и первой половины XIX вв., с современной точки зрения не имело под собой реальной почвы и могло быть объяснено лишь тем, что учение о теплоте в этот период находилось лишь в зачаточном состоянии. Нам думается, что если бы теории теплорода не существовало, а господствовала только корпускулярная гипотеза в том варианте и при той разработке, как это было в рассматриваемое время, то вряд ли теория теплоты достигла бы тех успехов, о которых говорилось выше. Корпускулярная гипотеза, правильно, в общем-то, трактовавшая понятие температуры как меры движения частичек тела, не содержала главного — понимания связи между свойствами теплоты и механическими характеристиками движущихся частичек. Возникшая во второй половине XIX в. молекулярно-кинетическая теория, как дальнейшее развитие и завершение корпускулярной гипотезы, показала, что ее основные положения связаны с понятием внутренней энергии, которое было чуждо и незнакомо физикам эпохи господства теории теплорода. Основ-

<sup>112</sup> Тиндаль Д. Теплота, рассматриваемая как род движения. М., 1888, с. 39.

ное понятие теории теплорода — количество теплоты — было достаточно наглядным, оно поддавалось измерениям и могло быть количественно подсчитано. Поскольку теплота рассматривалась как материальная субстанция, то закон сохранения вещества распространялся и на теплород и это позволяло легко составлять уравнение теплового баланса и, следовательно, проводить различные расчеты.

В рамках теории теплорода и на ее основе было выполнено еще одно исследование, явившееся отправным пунктом развития термодинамики как науки. Речь идет о работе французского инженера и ученого Сади Карно.

---

## Часть вторая

### СТАНОВЛЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

---

#### ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЯ САДИ КАРНО. ЗАРОЖДЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ

### § 8. Работа С. Карно «Размышления о движущей силе огня»

#### Анализ работы тепловой машины. Цикл Карно

Важнейшим событием, вехой в истории термодинамики, явилась публикация классического сочинения французского физика и инженера Сади Карно «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу»<sup>1</sup>, первое издание которого появилось в 1824 г. При жизни автора оно не обратило на себя внимания по многим причинам, но именно его идеи, изложенные в этом труде, уже с конца 40-х годов XIX в. определили на многие годы развитие теории теплоты. Интересно отметить, что именно в этом труде впервые в истории науки заметно определенное влияние на теоретические исследования практических потребностей общества, поскольку в нем идет речь о попытках усовершенствования тепловых машин с целью повышения их коэффициента полезного действия. Именно эта техническая проблема была злободневной в то время.

Итак, выдающаяся работа С. Карно не была замечена современниками и при жизни автора не переиздавалась. Это можно было объяснить только тем, что идеи мало кому знакомого офицера инженерных войск могли показаться просто тривиальными, не заслуживающими внимания. Большинство общепризнанных представителей официальной науки вообще вряд ли читали эту работу, а те, кто читал, просто не поняли ее. Возможно, что одной из причин, а может быть и главной, являлось то обстоятельство, что к паровой машине во Франции во времена Карно относились более чем сдержанно, поэтому само название сочинения, указы-

---

<sup>1</sup> См.: Carnot S. Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines a developper cette puissance. Paris, 1824.

Следует отметить, что, как это будет видно из последующего изложения, под термином «движущая сила» Карно понимал работу в смысле Т. Юнга, хотя ссылки на него в «Размышлениях» нет.

вавшее на его вполне определенную практическую направленность, не могло привлечь внимания физиков. Во всяком случае, остается вне сомнения тот факт, что Франсуа Араго в своей большой статье, написанной в 1851 г., посвященной выпускникам политехнической школы «О старой Политехнической школе»<sup>2</sup>, ни единым словом не говорит о Сади Карно. В разделе указанной статьи «Работы по практической механике»<sup>3</sup> говорится о Понселе, Дюлонге, Клапейроне, Реньо, но имя Карно не упоминается.

Клапейрон был первым физиком, обратившим внимание на сочинение Карно и во многом способствовавшим его распространению. Однако все значение «Размышлений» в становлении и развитии термодинамики было понято значительно позже, в 50-х годах XIX в. Об этом речь еще впереди.

В 1878 г. брат Сади Ипполит Карно, так же как и их отец Лазарь Карно, известный государственный деятель Франции и ученый-социолог, опубликовал второе издание «Размышлений» с подробной биографией и очень интересными выдержками из записных книжек Сади, показывающими эволюцию его взглядов на природу теплоты, а также наброски и замыслы дальнейших исследований [67]. До этого времени все бумаги, включая и записные книжки, Ипполит Карно хранил в своей библиотеке, не подозревая об их огромной научной ценности. Записные книжки датированы 1830 г. Их полный текст был опубликован Парижской Академией наук лишь в 1927 г.<sup>4</sup> На русском языке сочинение Карно (перевод с первого издания) публиковалось дважды: в 1923 г.<sup>5</sup> и 1934 г. [9, с. 17—61].

В начале своего исследования Карно говорит о теплоте как движущей силе и значении паровых машин. Он пишет, в частности:

*«Никто не сомневается, что теплота может быть причиной движения, что она обладает большой двигательной силой: паровые машины, ныне столь распространенные, являются этому очевидным доказательством...»*

*«Изучение этих машин чрезвычайно интересно, так как их значение весьма велико и их распространение растёт с каждым днем» [9, с. 17].»*

Останавливаясь далее на работах конструкторов паровых машин, Карно отмечает:

*«Несмотря на работы всякого рода, предпринятые относительно паровых машин, несмотря на удовлетворительное состояние, в которое они теперь приведены, их теория весьма мало подвинута, а попытки их улучшить почти всегда руководились случаем» [9, с. 19].»*

На рис. 17 изображен общий вид одной из первых паровых машин (Уатт, 1782).

<sup>2</sup> См.: Араго Ф. Биография знаменитых астрономов, физиков и геометров. Спб., 1860, т. II.

<sup>3</sup> См. там же, с. 191.

<sup>4</sup> В сб.: Biographie et Manuscrits de Sadi Carnot. Paris, 1927.

<sup>5</sup> Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу (серия «Классики науки», кн. 7). М., 1923.



Карно ставит перед собой задачу весьма широко; его интересует даже не столько работа паровых машин сама по себе, сколько общий принцип получения движения из тепла во всей его полноте:

*«Явление получение движения из тепла не было рассмотрено с достаточно общей точки зрения. Его исследовали только в машинах, природа и образ действия которых не позволяли ему принять того полного развития, на которое оно способно...»*

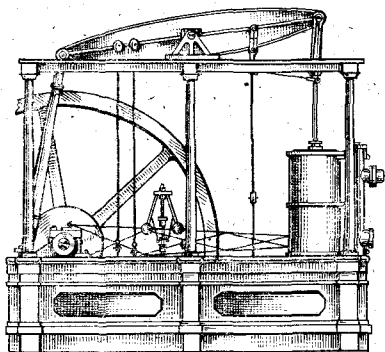


Рис. 17. Одна из первых паровых машин (XVIII, Уатт)

*«Часто поднимали вопрос: ограничена или бесконечна движущая сила тепла, существует ли определенная граница для возможности улучшений, граница, которую природа вещей мешает перешагнуть каким бы то ни было способом, или, напротив, возможны безграничные улучшения» [9, с. 19].»*

Широта постановки проблемы, естественно, требует от Карно привлечения для ее решения всей суммы современных ему пред-

*«Чтобы рассмотреть принцип получения движения из тепла во всей полноте, надо его изучить независимо от какого-либо механизма, какого-либо определенного агента; надо провести рассуждения, приложимые не только к паровым машинам, но и ко всем мыслимым тепловым машинам, каково бы ни было вещество, пущенное в дело, и каким бы образом на него ни производилось воздействие» [9, с. 19].»*

Это важнейший методологический принцип Карно. Никто из современных ему физиков не поднимался до столь общей и глубокой постановки всей проблемы в целом.

Карно также задается вопросом о возможностях движущей силы тепла:



Карно Никола Леонар Сади  
(1796—1832)

Французский инженер и ученый. Образование получил в Париже в Политехнической школе, после окончания которой служил в инженерных войсках. С 1823 г. оставляет военную службу и посвящает себя теоретическим разработкам проблем, связанных с повышением к. п. д. тепловых машин. Результатом явилась основополагающая работа «Размышления о движущей силе огня», в которой сформулирована основная идея второго начала термодинамики.

ставлений о теплоте и тепловых явлениях. И действительно, в «Размышлениях» мы находим ссылки на новейшие работы, в которых рассматривается вопрос о природе тепла, об удельных теплоемкостях газов, ссылки на работы Пуассона и т. д.

Карно развивает свои идеи о движущей силе тепла на основе господствовавшей тогда теории теплорода. Здесь необходимо сделать одно замечание. Во французском издании «Размышлений» Карно пользуется двумя терминами: *calorique* и *chaleur*. В русском переводе первый отождествляется со словом «теплород», второй — «теплота». Сам Карно не поясняет причин, почему он ввел в сочинение два, казалось бы, по сути дела, эквивалентных термина.

Эта двойственность терминологии дала повод некоторым ученым утверждать, что неразличение при переводе слов *calorique* и *chaleur* приводит якобы к искажению взглядов великого ученого и инженера. Так, например, французский физик Ла Мер, ссылаясь на Брэнстеда, в статье, опубликованной в 1954 г.<sup>6</sup>, пишет, что поскольку Карно, как видно из его записных книжек, в последние годы своей жизни, по существу, отбросил теорию теплорода и стал сторонником механической теории теплоты, то его идеи будут вполне современными, если под словом *chaleur* понимать теплоту, а слово *calorique* переводить как «энтропия». Эта точка зрения была поддержана Л. Бриллюэном. В своей статье «Термодинамика, статистика и информация» (1961) он пишет по этому поводу следующее:

*«Некоторые записи Карно расшифровываются далеко не просто. У него был свой набор терминов, которые мы зачастую просто не в состоянии понять. Но ведь он был пионером... Например, в его понимании слово «теплород» зачастую совсем неопределенно. Он пользуется термином «количество теплоты», но в книге Карно этот термин, по существу, должен переводиться как «энтропия», что впервые установили Брэнстед и Ла Мер»<sup>7</sup>.*

Такое осовременивание сочинения, написанного в 1824 г., задолго до открытия и обоснования важнейших положений термодинамики, когда еще в основных понятиях учения о теплоте царили во многом путаница и неразбериха, вряд ли закономерно и оправдано. Даже с учетом взглядов Карно на теплоту как род движения вряд ли он мог в условиях состояния науки своего времени прийти к столь сложному понятию, каким является понятие энтропии.

Скорее прав А. А. Гухман, еще раньше Ла Мера и Бриллюэна обративший внимание на двойственность терминологии Карно и объяснивший ее таким образом:

*«По-видимому, Карно ощущал необходимость расчленения сложного понятия количества теплоты, которое у него сложилось, на две различные величины — мы бы сказали, на количество воздействия (*chaleur* и обобщенную коор-*

<sup>6</sup> См.: La Mer V. K. Some Current Misinterpretations of N. L. Sadi Carnot's Memoir and Cycle. Am. Journal of Physics, 1954, v. 22, 1; 1955, v. 23, 2. См. также: Sciences, 1949, v. 109, p. 528.

<sup>7</sup> УФН, 1962, т. 77, с. 338.

динату calogique). Известно, что позднее Карно с поразительной ясностью формулировал эквивалентность количества теплоты и работы и, следовательно, определил истинную роль  $Q$ . Быть может, если бы Карно не умер так рано, он с присущей ему глубиной и точностью мысли показал, что наряду с  $Q$  должна быть введена другая величина  $S$ , которая является подлинным аналогом массы падающей воды и, следовательно, связана с количеством теплоты уравнением  $dQ = TdS$ . Во всяком случае, это представляется вполне верным»<sup>8</sup>.

Гухман также указывает в подкрепление своей точки зрения, что несмотря на то, что Карно «говорит в примечании о тождественности обоих понятий, он тем не менее весьма последовательно применяет каждый из терминов в соответствующих случаях». Во всяком случае, следует признать, что в данном вопросе точка зрения Гухмана предпочтительнее прямолинейной модернизации давно написанного, хотя и гениального сочинения.

Важнейшим методологическим аспектом развиваемой Карно теории является совершенно четкое и определенное указание на невозможность создания физического вечного двигателя. Указанная мысль Карно является очень важной в системе его взглядов. Поэтому приведем его собственные высказывания на этот счет:

*«Могут здесь спросить: если доказана невозможность perpetuum mobile для чисто механических действий, то имеет ли это место при употреблении тепла или электричества; но разве возможно для явлений тепла и электричества придумать иную причину, кроме какого-либо движения тел, и разве эти движения не должны подчиняться законам механики? Кроме того, разве неизвестно a posteriori, что все попытки какими бы то ни было средствами осуществить perpetuum mobile, остались бесплодными; что никогда не удастся получить настоящий perpetuum mobile, т. е. движение, которое продолжается вечно, без изменения употребляемых тел?» [9, с. 22].*

Таким образом, Карно обобщает принцип исключенного механического вечного двигателя, которым до него пользовались многие ученые XVII—XVIII вв., в принцип исключенного физического вечного двигателя: невозможен не только механический вечный двигатель, но и вечный двигатель, использующий любые физические процессы. Это замечание Карно, будь оно хорошо знакомо физикам первой половины XIX в., могло бы во многом повлиять на направление дискуссий, которые велись в это время по некоторым физическим проблемам в области учения об электричестве, теплоте и другим вопросам.

Карно обращает внимание на обстоятельство, которое раньше, по-видимому, ускользало от внимания физиков и инженеров, а именно: что движение в паровых машинах всегда сопровождается «восстановлением равновесия теплорода», т. е. переходом «теплорода от тела, температура которого более или менее высока, к другому, где она ниже» [9, с. 20]. При этом никакой затраты теплорода не происходит, так как, согласно теории теплорода, его количество при любых тепловых процессах должно оставаться неизменным. «Мы увидим,— говорит Карно,— что этот прин-

<sup>8</sup> Гухман А. А. Об основаниях термодинамики. Алма-Ата, 1947, с. 76—77.

цип приложим ко всем машинам, приводимым в движение теплотой» [9, с. 20].

Следствием высказаного Карно принципа является невозможность получения «движущей силы» (т. е. механической работы) только за счет теплоты одного источника (нагревателя). Если бы к этому он добавил еще указание на периодический характер работающей машины, то тем самым была бы предвосхищена формулировка второго начала термодинамики В. Томсона — Оствальда: вечный двигатель второго рода невозможен. Но Карно нигде в своей работе не подчеркивает вопрос о периодичности. Возможно, что он считал это само собой разумеющимся, поскольку для работы любой тепловой машины необходимо, чтобы рабочее вещество в ней периодически возвращалось к своему первоначальному состоянию.

Свой принцип Карно первоначально поясняет на примере образования «движущей силы действием теплоты на водяной пар». Он рассматривает два тела  $A$  и  $B$ , каждое при постоянной температуре, причем температура тела  $A$  выше температуры тела  $B$ . Первое тело он называет нагревателем, второе — холодильником. Для получения движущей силы необходимо провести следующие операции:

1. Отнять теплоту от тела  $A$  для образования пара, предполагая, что пар образуется именно при температуре тела  $A$ .

2. Впустить пар в цилиндр с подвижным поршнем. Температура расширяющегося пара понизится. Предполагается, что это понижение вследствие расширения будет происходить до тех пор, пока температура не станет равна температуре тела  $B$ .

3. Далее необходимо сконденсировать пар, приводя его в соприкосновение с телом  $B$  и производя на него одновременно постоянное давление до тех пор, пока он не превратится в воду.

Указанные операции, говорит Карно, могут быть приведены как в прямом, так и в обратном направлениях, и поэтому если провести их одновременно, полагая, что

*«нет никаких потерь ни в движущей силе, ни в теплоте, то количество движущей силы, произведенной в первом случае, будет равно тому, которое было затрачено во втором, и количество теплоты, перешедшее в первом случае от тела  $A$  к телу  $B$ , будет равно количеству возвратившегося во втором случае от тела  $B$  к телу  $A$ : можно делать бесконечное число операций этого рода, так что в конце концов не будет ни произведенной движущей силы, ни перехода теплоты от одного тела к другому»* [9, с. 23].

Описанная Карно последовательность процессов в своей совокупности образует круговой процесс — цикл. Этот гениальный метод, предложенный им впервые, оказал решающее влияние на развитие классической термодинамики, поскольку явился исходным для введения ее фундаментальных понятий — абсолютной температуры и энтропии.

Продолжая свою мысль, Карно далее говорит, что если бы можно было каким-нибудь способом получить от теплоты большее количество движущей силы по сравнению с затраченной на

перенос теплорода от более холодного тела  $B$  к более теп-  
лому  $A$ , то

*«стоило бы употребить часть этой силы для возвращения указанным мето-  
дом от тела  $B$  к телу  $A$ , от холодильника к нагревателю, как первоначальное  
состояние было бы восстановлено; можно было бы возобновить подобную опе-  
рацию и действовать так и далее: это было бы не только вечным движением,  
но и беспредельным создавнием движущей силы без затраты теплорода или ка-  
ких-либо других агентов» [9, с. 23].*

Это было бы, заключает Карно свою мысль, не чем иным, как веч-  
ным двигателем, что, конечно, невозможно. Он приходит к выводу:

*«Необходимо заключить, что максимум движущей силы, получаемый упот-  
реблением пара, есть также максимум движущей силы, получаемой любым сред-  
ством» [9, с. 23].*

Высказанная Карно теорема — важнейшая (в термодинамике: она определяет максимальный коэффициент полезного действия тепловой машины («максимум движущей силы»), который должен зависеть не от природы рабочего тела, совершающего круговой процесс, а только от температур нагревателя и холодильника.

Как видим, Карно обосновал свою теорему на принципе исключенного вечного двигателя первого рода: только таким образом осуществляется перенос некоторого количества теплорода от нагревателя в холодильник с одновременным получением полезной работы. Отсюда же следует и неизбежность «падения теплорода» по аналогии с падением воды. Если бы этого падения не было, то принцип невозможности вечного двигателя был бы нарушен. Такое обоснование теоремы явилось неизбежным следствием теории теплорода. Дальнейшее развитие термодинамики показало, что в этом пункте, так же как и во всех других, непосредственно связанных с вещественной теорией теплоты, точка зрения Карно должна была быть пересмотрена.

Вслед за формулировкой своей теоремы Карно устанавливает условия, при выполнении которых работа, полученная в результате совершения цикла, будет действительно максимальной. Для этого необходимо, чтобы процесс был обратимым, т. е. чтобы в любой момент состояние всех тел, принимающих участие в этом процессе, бесконечно мало отличалось от равновесного состояния. Карно формулирует это условие в виде требования: *«В телах, употребляемых для развития движущей силы тепла, не должно быть ни одного изменения температуры, происходящего не от изменения объема» [9, с. 25].* Это значит, что обратимый теплообмен между рабочим телом, с одной стороны, и холодильником и рабочим телом и нагревателем — с другой, может быть обеспечен только в результате объемных изменений рабочего тела. Только при этом условии его температуру можно доводить до уровня температуры нагревателя и холодильника.

Важнейшей частью теории Карно является введение понятия об идеальной тепловой машине и идеализированном круговом процессе, состоящем из четырех последовательно проводимых процессов — двух изометрических и двух адиабатических. Этот цикл,

известный теперь как цикл Карно, удовлетворял основному требованию получения «максимума движущей силы».

Указанный обратимый круговой процесс, совершаемый рабочим телом идеальной тепловой машины, далее Карно описывает подробно:

«Вообразим упругую жидкость, например атмосферный воздух, заключенный в цилиндрический сосуд  $abcd$  (рис. 18), закрытый подвижной диафрагмой или поршнем  $cd$ ; кроме того, предположим два тела  $A$  и  $B$ , поддерживаемые оба при постоянной температуре, причём  $A$  при более высокой, чем  $B$ ; затем вообразим следующий ряд операций.

1. Тело  $A$  приводится в соприкосновение с воздухом, заключенным в сосуде  $abcd$ , или со стенкой сосуда, которая, мы предполагаем, легко пропускает теплопровод. Благодаря этому соприкосновению воздух находится при температуре тела  $A$ ;  $cd$  — положение поршня в данный момент.

2. Поршень непрерывно подымается и принимает положение  $ef$ . Все время имеет место контакт между телом  $A$  и воздухом, который, таким образом, поддерживается при постоянной температуре во все время разрежения. Тело  $A$  дает теплопровод, необходимый для поддержания постоянной температуры.

3. Тело  $A$  удалено, и воздух больше не находится в соприкосновении с телом, способным его снабжать теплопроводом; поршень же продолжает свое движение и переходит из положения  $ef$  в положение  $gh$ . Воздух разрежается, не получая теплопровода, и его температура падает. Предположим, что она падает до тех пор, пока не достигнет температуры тела  $B$ ; в этот момент поршень останавливается и занимает положение  $gh$ .

4. Воздух приведен в соприкосновение с телом  $B$ ; он сжимается движением поршня, который переходит из положения  $gh$  в положение  $cd$ . Но воздух остается при постоянной температуре благодаря контакту с телом  $B$ , которому он отдает свой теплопровод.

5. Тело  $B$  удалено, продолжается сжатие воздуха; воздух, будучи изолирован, повышает свою температуру. Сжатие продолжается до тех пор, пока воздух не достигнет температуры тела  $A$ . Поршень при этом переходит из положения  $cd$  в положение  $ik$ .

6. Воздух приведен в соприкосновение с телом  $A$ ; поршень возвращается из положения  $ik$  в положение  $ef$ ; температура остается неизменной.

7. Период, описанный в п. 3, повторяется, затем следует 4, 5, 6, 3, 4, 5, 6, 3, 4, 5 и т. д.» [9, с. 28].

Это классическое описание цикла Карно вошло во все учебники термодинамики.

Поскольку в различных положениях поршень испытывает давление со стороны воздуха, находящегося в цилиндре, то при подобных положениях поршня при расширении и сжатии воздуха будет получаться разная движущая сила. Именно таким образом получается излишек движущей силы, который и можно использовать полезным образом.

Совершенные в круговом процессе операции могут быть проведены и в обратном порядке: тогда тепловая машина превращается в холодильную, а цикл Карно — в холодильный цикл.

Карно подчеркивает, что все его рассуждения остаются в силе, если вместо воздуха рабочим веществом будет любое другое тело.

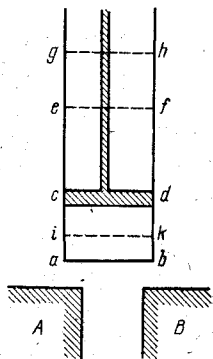


Рис. 18. Цикл Карно

Таким образом, он приходит к общей формулировке ранее высказанного принципа:

*«Движущая сила тепла не зависит от агентов, взятых для ее развития; ее количество исключительно определяется температурами тел, между которыми в конечном счете производится перенос теплорода».*

*«Здесь предполагается,— дополняет Карно свою мысль,— что каждый из методов получения движущей силы достигает полного совершенства, на которое он способен. Это условие, как мы заметили выше, будет выполнено, если в телах не будет происходить ни одного изменения температуры, не обусловленного изменением объема, или, что то же, только иначе выраженное, нигде не будет соприкосновения между телами с заметной разностью температуры» [9, с. 30].*

Идеальная тепловая машина будет производить максимальное количество полезной работы, если будет осуществляться не только равновесное термическое состояние между самой машиной и источником тепла, но и механическое равновесие, осуществляемое при равенстве давлений, оказываемых на поршень грузом и рабочим веществом машины. Иначе говоря, Карно впервые установил, что тепловая машина будет идеальной в указанном выше смысле, если все совершаемые ею процессы будут квазистатическими<sup>9</sup>.

Квазистатичность предполагает неизменной связь между параметрами состояния, которая для идеального газа дается объединенным законом Бойля — Мариотта — Гей-Люссака.

Таким образом, уже в ранних термодинамических исследованиях, проведенных задолго до становления термодинамики как науки, определились некоторые тонкие особенности тепловых процессов, четкое понимание которых в последующем помогло понять логическую структуру основных термодинамических закономерностей. Следует также отметить, что квазистатичность процессов, рассмотренных Карно, позволила Клапейрону впервые в истории развития учения о теплоте представить эти процессы наглядно в графической форме.

Понимал ли сам Карно всю глубину открытого им закона, его общность, далеко выходящую за рамки той чисто утилитарной задачи, решению которой он посвятил свой труд? Нам думается, что ответ на этот вопрос должен быть положительным хотя бы уже потому, что в своем сочинении Карно не рассматривает работу реальных паровых машин, что было бы вполне естественно, а вводит в свои рассуждения воображаемый, идеализированный образ машины — идеальную тепловую машину. В этом сказывается прозорливость, гениальность великого французского ученого, который именно таким способом сумел, отпавляясь от ложной теории теплорода, установить ряд положений, сохранивших непреходящую ценность. Энгельс, характеризуя значение исследования Карно, писал, что он «изучил паровую машину, проанализировал ее, нашел, что в ней основной процесс не выступает в чистом виде, а заслонен всякого рода побочными процессами,

<sup>9</sup> Термин «квазистатический» у Карно отсутствует. Впервые этот термин был введен в термодинамику Каратеодори в 1905 г.

устранил эти безразличные для главного процесса побочные обстоятельства и сконструировал идеальную паровую машину (или газовую машину), которую, правда, так же нельзя осуществить, как нельзя, например, осуществить геометрическую линию или геометрическую плоскость, но которая оказывает, по-своему, такие же услуги, как эти математические абстракции: она представляет рассматриваемый процесс в чистом, независимом, неискаженном виде» [1, с. 196—197].

Именно эта идеализация процесса позволила Карно установить необратимость и квазистатичность процессов в качестве необходимых условий для получения максимальной работы тепловой машины. Эта же идеализация дает право утверждать, что уже сам Карно «улавливал принцип во всей его общности и что последующее поколение лишь в очень немногом могло дополнить такое понимание»<sup>10</sup>.

Рассмотренные выше вопросы составляют то главное, что дал Карно в своих «Размышлениях». Этими вопросами, однако, не исчерпывается содержание гениального сочинения. Совершенно естественно, что для исследования тепловых процессов, протекающих в тепловых машинах, необходимо было изучить калорические свойства газов. Как мы знаем, в десятилетие, предшествующее выходу в свет «Размышлений», в этой области знаний о теплоте был уже накоплен достаточно обширный материал, а также проведены и некоторые важные теоретические исследования. Как следует из ссылок в «Размышлениях», Карно был знаком с работами в этой области Делароша и Берара, Дюлонга и Пти, Гей-Люссака и Вельтера, Лапласа и Пуассона и др. Данные этих авторов он широко использует в своих рассуждениях. Этими же данными он пользуется для обоснования своего принципа, а также для некоторых расчетов.

Карно впервые объединяет в одно уравнение законы Бойля — Мариотта и Гей-Люссака, которое он записывает в виде  $p = N \frac{t+267}{v}$ , где  $N$  — постоянная величина, зависящая от веса пара и выбираемых единиц.

Карно довольно близко подошел к вычислению механического эквивалента теплоты уже в этот период своей жизни, но на пути к решению этой задачи у него стояла теория теплорода. Энгельс указывает по этому поводу, что Карно «наткнулся на механический эквивалент теплоты... которого он не мог открыть и увидеть лишь потому, что верил в *теплород*. Это является также доказательством вреда ложных теорий» [1, с. 197].

Близок был также Карно и к введению понятия абсолютной температуры. Этот вывод непосредственно следовал из его теоремы о независимости величины «движущей силы» от рода рабочего вещества. Действительно, если справедлива эта теорема, то в таком случае должна существовать такая температурная шкала,

<sup>10</sup> Мейерсон Э. Тождественность и действительность. Спб., 1912, с. 273.



на которой значения температур независимо от рода вещества определяли бы количество теплоты, полученной или отданной этим веществом при совершении им кругового процесса. Такой вывод из теоремы Карно был впервые сделан В. Томсоном в 1848 г.

В связи с этим следует также отметить, что Карно приходит к очень важному заключению о независимости теплоемкости рабочих веществ, совершающих цикл, от объема, так как только в этом случае можно утверждать, что для равных разностей температур будут равны и количества «движущей силы».

В заключительной части «Размышлений» Карно предвосхищает некоторые важные положения технической термодинамики, а также формулирует несколько общих принципов, которых, по его мнению, необходимо придерживаться при разработке конструкций различных тепловых машин:

*«Можно легко представить себе множество машин, способных развивать движущую силу тепла при потреблении упругих жидкостей; но каким бы образом это ни делалось, нельзя терять из виду следующие принципы:*

1. Температура газа должна быть первоначально как можно выше, чтобы получить большое падение теплорода и отсюда значительное развитие движущей силы.
2. По той же причине охлаждение должно быть как можно больше.
3. Переход упругой жидкости от наиболее высокой температуры к наиболее низкой должен происходить от увеличения объема, т. е. охлаждение газа должно происходить самостоятельно от его расширения [9, с. 67—68].

Развитая Карно теория позволила ему сделать с уверенностью ряд далеко идущих выводов и обобщений в области практической теплотехники, которая в то время опиралась только на чисто эмпирические факты и данные.

Сочинение С. Карно появилось в очень сложный и запутанный период развития учения о теплоте, период, когда вещественная теория теплоты казалась прочно утвердившейся, когда еще во многих вопросах этого учения среди физиков не было полной ясности, когда было еще очень далеко до понимания истинного физического смысла понятий энергии и количества теплоты. И тем не менее Карно установил:

- 1) тесную связь, неразделимость процессов получения работы и теплообмена между телами;
- 2) принцип получения работы за счет теплоты;
- 3) теорему о коэффициенте полезного действия идеальной тепловой машины;
- 4) невозможность вечного двигателя второго рода;
- 5) при заданных температурных пределах самым выгодным является обратимый круговой процесс — цикл Карно.

Карно также предвосхищает в своей работе:

- 1) связь между теплоемкостями при постоянном давлении и постоянном объеме;
- 2) разделение процессов на квазистатические и нестатические;
- 3) условия, при которых процесс может считаться квазистатическим;
- 4) термодинамический метод циклов, на основе которого позже

были получены важнейшие соотношения классической термодинамики и введены понятия абсолютной температуры и энтропии.

Приведенный перечень важнейших достижений Карно показывает, что если бы гениальному ученому было суждено довести до конца свое исследование тепловых процессов, то, быть может, мы получили бы всецело из его рук основания термодинамики, по сути дела, в готовом виде и гораздо раньше, чем они были установлены В. Томсоном и Клаузиусом. В этом нас убеждают также и его записки, опубликованные во втором издании «Размышлений».

Следует отметить, что идеи Карно возникли не на пустом месте. Будучи инженером, он хорошо был знаком с трудами своего отца Л. Карно, посвященными механике машин, и поэтому, поставив перед собой столь трудную задачу, как анализ работы тепловых машин, он, естественно, обратился к этим трудам. Из них он узнал, что минимальные энергетические потери в машинах будут в том случае, если передача движения от одной детали к другой будет происходить без скачков скоростей, т. е. при равенстве скоростей соприкасающихся, движущихся частей машины. Соответствующий аналог в тепловой машине — передача теплоты должна осуществляться при бесконечно малой разности температур нагретых тел.

Вторым условием минимальных потерь энергии, которое установил Л. Карно, было отсутствие трения между частями машины. Соответственно работа тепловой машины должна быть связана с обратимым процессом. Таким образом, для решения вопроса об условиях получения максимальной работы С. Карно и придумал идеальную тепловую машину, работающую по обратимому циклу. Применяв далее аналогию с работой водяного двигателя, С. Карно и сформулировал свою основную теорему<sup>11</sup>.

### **Взгляды Карно на природу теплоты.**

#### **Его догадки об эквивалентности теплоты и работы**

Может возникнуть вопрос: почему все же Карно, как видно по всему — передовой ум своего времени, — разрабатывал свою теорию, основываясь на вещественной теории, а не попытался это сделать, исходя из принципов корпускулярной, кинетической теории теплоты, с которыми он был, безусловно, знаком? Что можно сказать в ответ на этот вопрос? Мы уже неоднократно отмечали большую приверженность к теории теплорода ведущих физиков эпохи Карно, несмотря на то что в это время уже имелся ряд прямых указаний на несостоятельность этой теории, и указывали на причины такого положения. Сказанное в полной мере относится и к Карно. Однако в отличие от своих многих современников он значительно глубже вник в существо проблем физики тепла и тепловых явлений и, пожалуй, первый понял суть противоречий теории теплорода с теми представлениями о теплоте, которые вытекали из экспериментов. Без сомнения, рано или поздно Карно оставил

<sup>11</sup> Подробно см.: Спасский Б. И., Сарангов Ц. С. К истории открытия теоремы Карно. — УФН, 1969, т. 99, вып. 2.

бы теорию теплорода и попытался перевести свои идеи на язык механической теории тепла. В этом нас убеждают его записи. Но в тот период, когда Карно работал над своими «Размышлениями», он не мог этого сделать, потому что представление о теплоте как роде движения или колебания частичек материи находилось еще на такой примитивной стадии развития, что, конечно, не могло служить основой для каких-либо количественных расчетов «движущей силы», а это интересовало Карно в первую очередь.

Нельзя сказать, что сам автор «Размышлений» не чувствовал, может быть интуитивно, слабости теории теплорода. В некоторых местах его сочинения неудовлетворенность этой теорией высказывается в довольно ясной форме. Так, в примечании к доказательству следствий, вытекающих из рассмотрения кругового процесса, он пишет:

*«В наших доказательствах мы полагали, что если тело, испытав любые изменения и ряд превращений, возвращается в прежнее положение относительно плотности, температуры и агрегатного состояния, то оно будет обладать тем же количеством теплоты, какое имело первоначально, т. е., другими словами, что поглощаемые и развиваемые при различных превращениях количества теплоты взаимно компенсируются. Это положение никогда не подвергалось сомнению; оно было сперва принято без рассуждений и затем подтверждено многочисленными калориметрическими измерениями.»*

Отрицать его — значит разрушить всю теорию теплоты, основывающуюся на этом положении. Впрочем, заметим мимоходом, основные положения, на которые опирается теория теплоты, требуют внимательного исследования. Некоторые данные опыта представляются необъяснимыми при современном состоянии теории» [9, с. 20].

В другом месте сомнение в справедливости теории теплорода Карно высказывает более откровенно:

*«Основной закон, который мы старались установить, требует, по нашему мнению, новых подтверждений, чтобы быть вне всякого сомнения; он опирается на признаваемую в настоящее время теорию теплоты, которая, нужно сознаться, не представляется нам непоколебимой твердостью» [9, с. 51].*

За время, прошедшее между выходом в свет первого издания «Размышлений» и началом 30-х годов, Карно упорно думал над вопросом о природе теплоты, сопоставлял известные экспериментальные факты с существующими теоретическими концепциями, все больше убеждаясь в том, что вещественная теория теплоты порочна в своей основе. Эта эволюция взглядов Карно достаточно наглядно видна из его записей, приведенных Ипполитом Карно в издании «Размышлений» 1878 г.

Во многих заметках содержится утверждение о том, что теплота есть результат движения. Так, в одной из них Карно пишет:

*«Тепло может представлять собой колебательное движение молекул. Но если это так, то тогда количество тепла — это не что иное, как движущая сила, необходимая для приведения молекул в колебательное движение. Тепло — это движение, изменившее свой вид; повсюду, где происходит уничтожение движущей силы, возникает одновременно теплота в количестве, точно пропорциональном количеству исчезнувшей движущей силы. Обратное: всегда при исчезновении тепла возникает движущая сила.»*

Таким образом, можно высказать общее положение: движущая сила существует в природе в неизменном количестве; она, собственно говоря, никогда не

создается, никогда не уничтожается; в действительности она меняет форму, т. е. вызывает то один род движения, то другой, но никогда не исчезает» [67, с. 92]<sup>12</sup>.

Приняв в качестве единицы движущей силы (dynamie) работу (le travail), затраченную на подъем 1 м<sup>3</sup> воды на 1 м высоты, Карно устанавливает, что этой единице «движущей силы» соответствует эквивалент в 2,7 ед. количества теплоты. По этому поводу он сам замечает, что

*«по представлениям, которые у меня сложились относительно теории тепла, создание единицы движущей силы требует затраты 2,70 ед. тепла»* [67, с. 69].

Из данных Карно следует значение механического эквивалента теплоты, равное  $1000/2,70=370$  кгс·м/ккал.

Открытый им принцип эквивалентности теплоты и работы Карно использует для вычисления к. п. д. тепловой машины:

*«Машина, которая произведет 20 ед. движущей силы на килограмм угля, должна употребить  $(20 \cdot 2,70)/7000 \approx 8/1000$  тепла за счет сгорания (7000 — калорийность угля.— Я. Г.), что меньше 1/100»* [67, с. 92].

Карно старается всеми доступными ему способами проверить принцип эквивалентности. В планах своих будущих работ он намечает:

*«Повторить опыт Румфорда над сверлением металла в воде, но измерить одновременно затраченную работу и получившуюся теплоту; такие же опыты с металлом и деревом»* [67, с. 90].

Как видим, Карно ясно представлял основной недостаток опыта Румфорда, и тот факт, что если бы Румфорд измерил одновременно затраченную работу и выделенное количество теплоты, то он явился бы автором открытия механического эквивалента теплоты.

Красной нитью через все эти заметки проходит мысль об эквивалентности теплоты и работы. Карно значительно раньше Майера и Джоуля сделал попытку вычислить механический эквивалент теплоты. Поэтому его с полным правом можно считать первооткрывателем основных принципов, лежащих в основе как первого, так и второго начала термодинамики.

Приведем некоторые из его высказываний.

*«В настоящее время,— писал Карно,— общепринято считать, что свет зависит от колебательных движений частичек эфира; свет порождает теплоту, или, по крайней мере, сопровождает лучи теплоты и распространяется с такой же скоростью, как и теплота.*

*Вследствие этого следует принять, что теплота есть колебательное движение частичек материи»* [67, с. 91].

Карно также указывает, что явление расширения газов позволяет сравнить между собой затраченную работу (при сжатии) и полученную теплоту и, наоборот, затраченную теплоту и работу расширения.

<sup>12</sup> А. Пуанкаре по поводу этих строк Карно замечает: *«Можно ли яснее и точнее высказать закон сохранения энергии?»* (А. Poincaré. Thermodynamique, p. 51).

Он приходит к выводу, что «теплота создается движением и не может быть материей, так как сама материя не может быть движением» [67, с. 67—69].

Помимо планов экспериментальных исследований Карно ставит также и ряд теоретических вопросов, которые он считает необходимым разработать. Среди этих вопросов встречаются, например, такие: «1. Является ли теплота результатом движения молекул? 2. Какая причина производит теплоту при колебательном движении? 3. Что такое лучистый теплород?» [67, с. 93] и др.

Уже говорилось о том, что при жизни Карно его сочинение не обратило на себя должного внимания. Однако после установления закона сохранения и превращения энергии В. Томсоном, Клаузиусом и другими физиками оно было оценено по достоинству. Томсон, например, считал, что «Размышления» не имели себе равных по достоинству работ вообще во всей физической литературе XIX в. После выхода в свет второго издания «Размышлений» с не опубликованными ранее записями роль Карно в становлении термодинамики стала особенно очевидной. Все крупнейшие европейские физики сходились в оценке работы Карно, рассматривая ее как сочинение, заложившее основы современной теории теплоты. П. Тэт, например, выразил эту мысль следующим образом:

*«Две великие заслуги Карно состоят в том, что он, во-первых, поставил термодинамику на самостоятельное физическое и опытное основание; во-вторых, дал нам по отношению к этой области совершенно новый в математической физике способ рассуждения, который оказался не только в руках Карно, но и в руках многих его последователей столь же плодотворным в новых открытиях, как сама идея о сохранении энергии»* [56, с. 73].

## § 9. Развитие идей Карно

### Развитие идей Карно Клапейроном и Гольцманом. Уравнение состояния идеального газа

Французский инженер и физик Клапейрон был первым ученым, обратившим внимание на сочинение Карно. Интересуясь, так же как и последний, тепловыми машинами, Клапейрон увидел в этом сочинении то, что не видели многие его современники. Он признал, что «руководящая идея этого сочинения является плодотворной и безупречной» [77, N 216, S. 2].

Поскольку Карно избегал пользоваться математическими формулами и приходил к более или менее понятным выводам, то Клапейрон поставил перед собой задачу показать, что эти «выводы могут быть без труда получены из более общих законов» [77, N 216, S. 2]. Для того чтобы сделать идеи Карно наглядными, Клапейрон впервые в термодинамике вводит графическое изображение процессов, в частности цикла Карно. Вряд ли сам Клапейрон понимал, что возможность введения геометрических методов в термодинамику тесно связана с основной особенностью рассмот-

ренных Карно процессов, а именно их квазистатичностью. Во всяком случае, Клапейрон нигде об этом не говорит. Именно только вследствие квазистатичности процесса состояние всей системы может быть изображено на соответствующей диаграмме точкой, а сам процесс — линией.

Клапейрон впервые систематически ввел в рассмотрение бесконечно малые квазистатические циклы, развил тем самым идею, только намеченную Карно. Именно такой подход к термодинамическим процессам дал возможность Клапейрону широко использовать в своем исследовании язык дифференциального исчисления. После исследования Пуассона об адиабатическом процессе, в котором впервые появились дифференциальные соотношения в чисто термодинамической проблеме, в труде Клапейрона такой подход получает уже систематическое развитие и применение. В этом большая заслуга французского инженера. Он сумел облечь важнейшие идеи Карно в математическую формулу и в таком виде представил их европейским физикам.

Но не только в этом заслуга Клапейрона. Он разработал графический метод в термодинамике, показал плодотворность теории Карно в решении других задач, выходящих за рамки теории тепловых машин. Несмотря на то что Клапейрон был решительным последователем теории теплорода и полностью разделял точку зрения Карно о том, что работа, производимая тепловой машиной, имеет своим эквивалентом падение неизменного количества теплоты от нагревателя к холодильнику, его труд можно рассматривать как первоначальный эскиз, набросок той части термодинамики, которая связана непосредственно со вторым началом.

Исследование Клапейрона под названием «Мемуар о движущей силе огня» было впервые опубликовано в 1834 г. в трудах Политехнической школы<sup>13</sup>. В 1843 г. оно было переведено на немецкий язык и опубликовано в «Анналах» Поггендорфа<sup>14</sup>. Спустя четыре года труд Клапейрона стал известен в Англии в переводе на английский язык<sup>15</sup>. Таким образом, с ним, а следовательно, и с идеями Карно смогли познакомиться Клаузиус, Джемс и Вильям Томсоны, Ранкин и другие физики, которым термодинамика обязана своим становлением и развитием.

Мы рассмотрим содержание исследования Клапейрона по немецкому переводу, изданному в остальдовской серии классиков точного знания [77, N 216].

В связи с рассмотрением «Мемуара» Клапейрона остановимся на эволюции уравнения состояния идеального газа, которое обычно связывается с именем этого ученого. Это уравнение сыграло очень большую роль не только в развитии учения о газах, но и в истории термодинамики в целом.

<sup>13</sup> См.: Journal de l'Ecole Polytechnique, 1834, t. 14.

<sup>14</sup> См.: Pogg. Annalen, 1843, Bd. 59, S. 446.

<sup>15</sup> См.: Mémoire on the motive power of Heat Scientific Mémoire, selected from the Transactions of Foreign Academies. London, 1847, t. I, pp. 348—375.

Как говорилось выше, Сади Карно впервые объединил в одно уравнение закон Бойля — Мариотта и закон Гей-Люссака. Подобное объединение, правда, иногда уже встречалось в некоторых работах Гей-Люссака, но оно носило случайный характер<sup>16</sup>.

В своей работе Клапейрон уже с самого начала применяет объединенное уравнение, которое он записывает в виде

$$p v = \frac{p_0 v_0}{267 + t_0} (267 + t).$$

Обозначая, как говорит Клапейрон, «для упрощения»  $p_0 v_0 / (267 + t_0)$  через  $R$ , он получает уравнение в более компактной форме

$$p v = R (267 + t), \quad (\text{IV.1})$$

которым и пользуется широко в своем «Мемуаре». Очевидно, что уравнение Клапейрона совершенно тождественно с тем, которое мы встретили у Карно десятью годами ранее.

Вызывает удивление тот факт, что, занимаясь в своем сочинении теорией Карно, Клапейрон нигде не говорит, что автором первого объединенного уравнения является именно Карно. Правда, и себе он его тоже не приписывает. Можно согласиться с А. Я. Кипнисом, который этот факт объясняет тем, что

«Книга Карно быстро стала библиографической редкостью, и с теорией Карно знакомилась по изложению ее Клапейроном. Вероятно, именно незнанием оригинальной работы Карно объясняется возникшее еще в середине прошлого века мнение, что уравнение объединенного закона Бойля — Мариотта — Гей-Люссака выведено Клапейроном (впервые такое утверждение встречается в книге Цейнера)»<sup>17</sup>.

Однако не вызывает сомнения, что Клапейрон первый понял плодотворность введения в обиход учения о газах объединенного уравнения, которое с тех пор и получило большое распространение среди физиков, поскольку оно значительно упрощало все расчеты, связанные с изучением газообразного состояния вещества.

В уравнении объединенного закона фигурирует число 267, обратное коэффициенту объемного расширения газов  $1/267$ . Это значение коэффициента было общепринятым до классических экспериментальных исследований В. Реньо. Последний в 1842 г. показал, что закон Бойля — Мариотта и закон Гей-Люссака не описывают поведение реального газа, а что, скорее, эти законы следует рассматривать как некоторые предельные, относящиеся к «состоянию совершенного газа»<sup>18</sup>. Соответственно и объединенное уравнение превращалось в уравнение, описывающее также «совершенный газ». И хотя позже, в 1854 г.; Р. Клаузиус и предложил название «идеальный газ»<sup>19</sup> вместо «совершенный газ», последнее назва-

<sup>16</sup> См.: Annales de chimie et de physique, 1822, t. XXI.

<sup>17</sup> Кипнис А. Я. К истории установления уравнения состояния идеального газа. — Вопросы истории естествознания и техники, 1962, № 13, с. 92.

<sup>18</sup> Regnault V. Recherches sur la dilatation de gaz. Ann. Chim. Phys., 1842, 5, p. 83.

<sup>19</sup> См.: Clausius R. Pogg. Annalen, 1854, Bd. XCIII, Abhandlungen I, S. 154.

ние получило широкое распространение в европейской физической литературе (в том числе и русской) во второй половине XIX в.

В связи с исследованиями Реньо (вернее, после этих исследований) в термодинамических сочинениях уравнение состояния идеального газа <sup>20</sup> стали записывать в виде

$$pv = R(a+t),$$

подчеркивая тем самым, что вопрос о константе  $a$  остается открытым.

Только после введения абсолютной шкалы температур и доказательства тождества термодинамической шкалы со шкалой газового термометра объединенное уравнение стали записывать в современной форме:

$$pv = RT.$$

Впервые такая запись встречается в одной из работ Клаузиуса в 1862 г. <sup>21</sup>

Вскоре, однако, было обращено внимание на неудобство в использовании этого уравнения, которое было связано с тем, что в каждом конкретном случае необходимо было вычислять константу  $R$ . Для устранения этого неудобства были высказаны разные предложения (Р. Клаузиусом, В. Томсоном и др.). Но только в 1865 г. русский инженер И. П. Алымов, занимавшийся изучением свойств газов, предложил пользоваться универсальной газовой постоянной <sup>22</sup>. Работа Алымова была опубликована в малоизвестном среди физиков и химиков издании и не обратила на себя внимание.

В начале 70-х годов Д. И. Менделеев широко пользовался понятием грамм-молекулы при газовых расчетах. В 1874 г. на заседании Русского химического общества он доложил свое обобщение уравнения Клапейрона. Соответствующая выписка из протокола указанного заседания гласит:

*«Менделеев сообщил общую формулу для газов (известную ныне как формула Клапейрона — Менделеева. — Я. Г.), основанную на совокупности законов Мариотта, Гей-Люссака и Авогадро (Ампера — Жерара):*

$$Y = \frac{M(C+T)}{pvA_i}.$$

*Здесь  $M$  — масса газа,  $T$  — температура,  $p$  — давление (мм рт. ст.),  $v$  — объем ( $l$ ),  $A$  — молекулярный вес газа,  $C = 1/a$  — постоянная величина, близкая к 273;  $Y$  — постоянная, близкая к 16 000. Формула эта полнее известной формулы  $pv = R(C+T)$  Клапейрона и может иметь много применений при исследовании паров газов» <sup>23</sup>.*

<sup>20</sup> Это наименование было введено в 1865 г. по предложению Баушницера, которого поддержали Цейнер и Гульдберг.

Следует также обратить внимание на то обстоятельство, что в этом уравнении  $R$  не является универсальной газовой постоянной (см. след. страницу).

<sup>21</sup> См.: Clausius R. Über die Anwendung des Satzes von der Äquivalenz der Verwandlungen auf innere Arbeit, Pogg. Annalen, 1862, Bd. с. XVI, S. 90.

<sup>22</sup> См.: Алымов И. П. Научные выводы относительно водяного пара. — Морской сборник, 1865, т. 77, № 3, с. 105.



В своей фундаментальной работе «Об упругости газов»<sup>24</sup>, написанной в декабре 1874 г., Менделеев широко пользуется универсальным уравнением Клапейрона.

Следует отметить, что независимо от работ русских ученых некоторые западноевропейские ученые (Гульдберг, Горетманн, Цейнер) отмечали, что произведение газовой постоянной в уравнении Клапейрона на молекулярный вес газа должно быть постоянной для всех газов величиной.

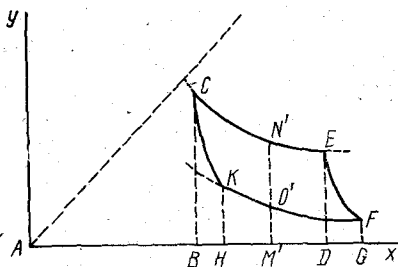


Рис. 19. Цикл Карно (по Клапейрону)

Как упоминалось выше, графические методы термодинамики впервые были предложены Клапейроном в его «Мемуаре».

Общая идея графического представления круговых процессов (термин предложен Клапейроном) состояла в следующем: пусть некоторая масса газа заключена в сосуд, который может быть

приведен в контакт с некоторым телом постоянной температуры. Пусть объем газа  $V_0$  и давление  $p_0$ . Согласно Клапейрону, это состояние газа может быть представлено на диаграмме  $x-y$  (рис. 19) точкой  $C$ , причем отрезок  $AB$  соответствует объему газа, а  $CB$  — его давлению. Таким образом, в диаграмме Клапейрона по оси  $x$  отложены объемы, а по оси  $y$  — давления (диаграмма  $p-v$ ). Тогда процесс расширения газа при постоянной температуре (соответствующий операции 2 у Карно) изобразится гиперболой  $CE$ . Новое состояние данной массы газа будет характеризоваться давлением  $P$  и объемом  $V$ . Для осуществления операции 3 Клапейрон предполагает сосуд с газом, заключенным в теплонепроницаемую оболочку. Тогда дальнейшее расширение газа будет сопровождаться уменьшением температуры газа, а следовательно, и давление будет изменяться быстрее, чем это следовало бы из закона Бойля — Мариотта.

«В этом случае, — говорит Клапейрон, — изменение объема подчиняется некоторому неизвестному закону, который геометрически может быть представлен линией  $EF$ » [77, № 216, S. 5]. На первый взгляд кажется странным, почему Клапейрон спустя более десяти лет после появления работы Пуассона об адиабатном процессе считает неизвестным закон, которому подчиняется процесс  $EF$ . Дело в том, что Клапейрон отвергал работу Пуассона, полагая, что она неверна вследствие предположения последнего о том, что отношение  $c_p/c_v$  должно быть пропорционально температуре. Клапейрон же считал это отношение независимым от температуры. По этому поводу он писал:

«В этом случае, — говорит Клапейрон, — изменение объема подчиняется некоторому неизвестному закону, который геометрически может быть представлен линией  $EF$ » [77, № 216, S. 5]. На первый взгляд кажется странным, почему Клапейрон спустя более десяти лет после появления работы Пуассона об адиабатном процессе считает неизвестным закон, которому подчиняется процесс  $EF$ . Дело в том, что Клапейрон отвергал работу Пуассона, полагая, что она неверна вследствие предположения последнего о том, что отношение  $c_p/c_v$  должно быть пропорционально температуре. Клапейрон же считал это отношение независимым от температуры. По этому поводу он писал:

<sup>23</sup> Менделеев Д. И. Сочинения. М.—Л., 1939, т. 6, с. 211.

<sup>24</sup> См.: там же, с. 288.

*«Поглощение или выделение теплоты при расширении и сжатии газов изучалось Лапласом и после него Пуассоном, которые теоретически хорошо развинули этот вопрос. Однако они ввели допущения, кажушиеся весьма уязвимыми. Они предположили, что отношение удельных теплот при постоянном давлении и постоянном объеме должно быть пропорционально температуре газа в процессе отдачи или поглощения тепла» [77, № 216, S. 2].*

Именно вследствие этого Клапейрон полагал, что уравнение Пуассона для указанного процесса неверно и, следовательно, задача состоит в том, чтобы такое уравнение получить. Если бы Клапейрон глубже вник в сущность исследования Пуассона, то он увидел бы много общего в его и своем подходе к математической трактовке термодинамических процессов и тогда без труда сам бы вывел уравнение адиабатического процесса Пуассона.

Четвертой операции Карно на диаграмме Клапейрона опять соответствует гипербола  $FK$ , и, наконец, круговой процесс завершается вдоль линии  $KС$ , описывающей ту стадию сжатия газа, которая протекает *«без обмена теплотой с более холодным телом»*. При этом температура, давление и объем должны вновь равняться первоначальным их значениям. Для того чтобы это имело место, Клапейрон в полном согласии с Карно полагает:

*«Сжатие должно быть так велико, чтобы развиваемая при этом теплота в точности была равна теплоте, подведенной к газу в процессе его расширения. Это условие является необходимым для того, чтобы в конечном итоге не только объем равнялся начальному объему, но также давление и температура» [77, № 216, S. 6].*

Следовательно, согласно Клапейрону и в полном соответствии с вещественной теорией теплоты при совершении цикла никакой затраты теплоты не происходит. Полезная работа получается в результате падения теплоты с температурного уровня  $t_1$  до  $t_2$ . Эта работа, согласно Клапейрону, на диаграмме изображается площадью фигуры  $CEFK$  (рис. 19).

Указанное Клапейроном условие о равенстве количеств теплоты, полученной от нагревателя и отданной холодильнику, с необходимостью предполагает, что описанный им круговой процесс Карно должен быть бесконечно малым квазистатическим циклом. Действительно, только в этом случае можно считать  $Q_1=Q_2$ , так как в бесконечно малом, квазистатическом цикле Карно оба эти количества теплоты будут отличаться на бесконечно малую величину  $d'Q$ . Поскольку Клапейрон производил свои вычисления, как мы видим, с точностью до бесконечно малых первого порядка, то он мог пренебречь  $d'Q$ . И именно вследствие этого, несмотря на использование теории теплоты, Клапейрон получил правильные результаты. Как видим, причина, по которой Клапейрон получил верные результаты, исходя из неверных предпосылок, такая же, как и причина, по которой у Пуассона получилось верное уравнение адиабатического процесса, несмотря на допущение о неунитожимости теплоты. В обоих случаях рассматривались бесконечно малые квазистатические процессы, допускавшие применение аппарата дифференциального исчисления.

Естественно, что ни Клапейрон, ни Пуассон ничего об этом не знали, а действовали по гениальной интуиции. Впервые причину непротиворечивости полученных ими результатов с принципом эквивалентности теплоты и работы, несмотря на использование теории теплорода, объяснил Ж. Бертран в своем курсе термодинамики.

Посмотрим, каким образом Клапейрону в рамках теории теплорода удалось показать, что  $dA/d'Q$  не зависит от природы рабочего тела, а определяется функцией Карно. Так как  $Q = Q(p, v)$  и согласно уравнению состояния

$$pv = R(267 + t),$$

то отсюда Клапейрон заключает, что выражение

$$v \left( \frac{\partial Q}{\partial v} \right)_p - p \left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right)_v$$

должно быть некоторой функцией произведения  $pv$ , т. е.

$$v \left( \frac{\partial Q}{\partial v} \right)_p - p \left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right)_v = F(pv). \quad (IV.2)$$

Интегралом этого дифференциального уравнения в частных производных будет

$$Q = f(pv) - F(pv) \ln p, \quad (IV.3)$$

где  $f(pv)$  — некоторая произвольная функция.

Так как согласно уравнению состояния произведение  $pv$  зависит только от температуры  $t$ , то можно положить  $f(pv) = RB(t)$  и  $F(pv) = RC(t)$ ; тогда (IV.3) примет вид

$$Q = R(B - C \ln p). \quad (IV.4)$$

Дифференцируя (IV.4) дважды, один раз по  $v$  при  $p = \text{const}$ , а другой — по  $p$  при  $v = \text{const}$ , а затем вычитая из первой производной вторую, Клапейрон получает

$$v \left( \frac{\partial Q}{\partial v} \right)_p - p \left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right)_v = CR.$$

Подставляя это значение в (IV.3), он и находит

$$\frac{dA}{d'Q} = \frac{dt}{C}, \quad (IV.5)$$

откуда следует теорема Карно о том, что «величина движущей силы, развитой падением единицы количества тепла... должна зависеть единственно от  $t$  и может быть представлена функцией  $F(t)$ ». В уравнении (IV.5) функция Карно  $F(t)$  и есть  $C$ .

И здесь правильный результат получился потому, что Клапейрон оперировал бесконечно малым квазистатическим циклом, когда отличие температуры нагревателя от температуры холодильника бесконечно мало. Только при этом условии функция Карно  $F(t)$  будет функцией одной температуры, в качестве которой можно принять

как температуру нагревателя, так и температуру холодильника.

Полученное выражение для количества теплоты (IV.4) Клапейрон применяет для аналитического доказательства некоторых теоретических положений, высказанных как Карно, так и некоторыми другими физиками. Так, он доказывает найденный ранее экспериментально Дюлонгом закон, согласно которому *если при равных температурах различные газы одинаковым образом изменяют свой объем, то при этом они поглощают (при расширении) или выделяют (при сжатии) одинаковые количества теплоты*. Действительно, пусть для первого газа

$$Q = R(B - C \ln p),$$

а для второго

$$Q' = R(B - C \ln p').$$

Вычитая почленно, получаем

$$Q - Q' = RC \ln(p'/p) = RC \ln(v/v'),$$

откуда при  $v = v'$  следует, что  $Q = Q'$ .

Из последнего равенства следует также и закон Карно: *если при постоянной температуре объем газа изменяется в геометрической прогрессии, то поглощаемые или выделяемые при этом количества теплоты изменяются в арифметической прогрессии*.

Следует отметить еще один интересный результат Клапейрона, связанный с выражением (IV.4) для количества теплоты. Дифференцируя по  $t$  при постоянном  $p$ , он находит теплоемкость газа при постоянном давлении:

$$c_p = R \left( \frac{dB}{dt} - \frac{dC}{dt} \ln p \right).$$

Дифференцирование по  $t$  при постоянном  $v$  дает теплоемкость газа при постоянном объеме:

$$\begin{aligned} c_v &= R \left[ \frac{dB}{dt} - \frac{dC}{dt} \ln p - C \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_v \right] = \\ &= R \left( \frac{dB}{dt} - \frac{dC}{dt} \ln p - \frac{C}{267+t} \right). \end{aligned}$$

Вычитая из первого равенства второе, Клапейрон получает разность этих двух теплоемкостей

$$c_p - c_v = \frac{R}{267+t} C,$$

откуда заключает:

*«Для равных объемов различных газов при равных давлениях и одинаковых температурах постоянная C имеет одно и то же значение; так что избыток удельной теплоты при неизменном давлении над удельной теплоемкостью при неизменном объеме имеет одно и то же значение»* [77, № 216, S. 19].

Если бы Клапейрон правильно понял отношение между теплотой и механической работой, то он был бы автором «уравнения Майера» и разделил бы славу первооткрывателя механического

эквивалента теплоты. И здесь решающий шаг помешала ему сделать теория теплорода. Лишний раз мы убеждаемся в том, каким тормозом служила эта теория на пути развития термодинамики. Сколько замечательных открытий было бы сделано значительно раньше, если бы физики сумели порвать с ней под давлением уже тех фактов, которые они имели в своем распоряжении в первые десятилетия XIX в.

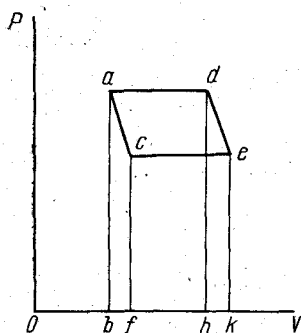


Рис. 20. Диаграмма Клапейрона

Клапейрон обессмертил свое имя и выводом уравнения, которое он получил, рассмотрев бесконечно малый квазистатический цикл Карно, где в качестве рабочего вещества вместо идеального газа использовалась смесь жидкости и ее насыщенного пара.

Как мы уже говорили, Карно впервые рассмотрел подобный круговой процесс. При этом он нашел, что

*«количество движущей силы, развитой в полном кругу операций, измеряется произведением объема пара на разности между его упружостями при температуре тела А и тела В.»*

*Что касается употребленного тепла, т. е. перенесенного от тела А к телу В, то, очевидно, что это количество, нужное для превращения воды в пар, пренебрегая каждый раз маленьким количеством, идущим для повышения температуры жидкой воды от температуры тела В до тела А» [77, с. 49].*

Эти рассуждения Карно Клапейрон также облакает в математическую форму.

Упружность насыщенного пара жидкости зависит только от температуры. Поэтому на диаграмме Клапейрона изотермы, соответствующие получению и отдаче теплоты, будут прямыми линиями, перпендикулярными оси давлений. Эта диаграмма Клапейрона приведена на рис. 20. Пусть  $\rho$  — плотность жидкости,  $\delta$  — плотность ее пара,  $v$  — объем единицы массы образовавшегося пара. Тогда  $\delta v$  — масса пара, а  $\delta v/\rho$  — объем испарившейся воды. Длина отрезка  $bh$  соответствует изменению объема при испарении единицы массы воды, т. е. разности  $oh - ob = v(1 - \delta/\rho)$ . С другой стороны, разность отрезков  $dh - ek$  представляет изменение давления  $dp$ , вызванное разностью температур  $dt$ , так что  $dh - ek = (dp/dt) dt$ . Элементарно малая работа равна графически площади цикла, т. е. произведению  $bh \cdot de$ , или  $(1 - \delta/\rho) v (dp/dt) dt$ .

Пусть скрытая теплота единицы объема воды равна  $k$ . Тогда на испарение объема  $v$  будет затрачено количество теплоты  $kv$ . Следовательно, единице теплоты будет соответствовать движущая сила, равная  $(1/k)(1 - \delta/\rho)(dp/dt) dt$ .

*«Выше было показано, — говорит далее Клапейрон, — что это отношение не зависит от рода жидкости и будет таким же, как и для газов. Это отношение равно  $dt/C$ , где  $C$  — функция, зависящая не от природы газа, а только от температуры. Таким образом, получаем, что*

$$\frac{(1 - \delta/\rho)(dp/dt)}{k} = \frac{1}{C} \quad \text{или} \quad k = \left(1 - \frac{\delta}{\rho}\right) \frac{dp}{dt} C.$$

Для большинства паров жидкостей отношение плотностей  $\delta/\rho$  достаточно мало, если температура не слишком высока. Тогда при таком предположении, пренебрегая  $\delta/\rho$ , можно записать

$$k = C \frac{dp}{dt}.$$

В этом пункте своих рассуждений Клапейрон очень близко подходит к понятию критической точки:

*«Когда давление будет достаточно большим, а температура достаточно высока, чтобы плотности пара и жидкости были одинаковы, то скрытый тепло-род будет равен нулю» [77, № 216, S. 22].*

Однако эта мысль никакого развития у него не получает и высказывается как бы между прочим.

Выведенное им последнее уравнение применяется для вычисления значений функции Карно с использованием различных паров и воздуха. Для этой цели Клапейрон привлекает соответствующие экспериментальные данные Дюлонга, Реньо и других физиков.

Если быть последовательным до конца и рассматривать важнейшие термодинамические исследования в хронологическом порядке их появления, то необходимо было бы в первую очередь остановиться на работе Роберта Майера 1842 г. Но поскольку указанная работа относится уже собственно к истории механической теории теплоты, то она будет рассмотрена в гл. V. Сейчас же мы несколько отступим от хронологического принципа и скажем несколько слов о сочинении венского физика К. Гольцмана «О теплоте и упругости газов и паров», опубликованном в 1845 г. Это сочинение в какой-то мере примыкает к «Мемуару» Клапейрона и во многом проникнуто еще духом теории теплорода. Это была последняя работа в период, предшествовавший становлению термодинамики как науки, еще выдержанная в духе теории теплорода, но уже содержащая принципиально новые идеи. Сочинение Гольцмана обратило на себя внимание современников и оставило след в истории термодинамики потому, что он был одним из первых физиков, который независимо от Майера вычислил механический эквивалент теплоты.

Вычисление механического эквивалента теплоты Гольцман связывает с тем, что *«действие теплоты сказывается либо в повышении температуры, либо с получением механической работы»*. Тогда задача сводится к тому, чтобы вычислить то ее количество, *«которое, будучи подведено к газу, способно совершать механическую работу а, равную одному килограмметру»*<sup>25</sup>.

Для вычисления указанного числа Гольцман в соответствии с идеями Клапейрона рассматривает квазистатический цикл,

<sup>25</sup> H o l t z m a n n C. Über die Wärme und Elastizität der Gase und Dämpfe. Mannheim, 1845, S. 7.

совершаемый газом, состояние которого описывается уравнением Клапейрона. Так как совершаемая работа равна  $p dv$  и при этом поглощается газом количество теплоты  $dQ$ , то искомая величина выразится отношением

$$a = \frac{p dv}{dQ}.$$

Полагая далее, что количество теплоты есть функция давления и объема, т. е. что  $Q = Q(p, v)$ , Гольцман получает уравнение

$$dQ = \left( \frac{\partial Q}{\partial v} \right)_p dv + \left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right)_v dp.$$

Используя уравнение Клапейрона  $pv = R(267+t)$ , после несложных преобразований Гольцман приходит к дифференциальному уравнению, содержащему искомую величину  $a$ :

$$v \frac{\partial Q}{\partial v} - p \frac{\partial Q}{\partial p} = \frac{pv}{a}.$$

Его интегралом будет функция

$$Q = f(pv) - \frac{pv}{a} \log p,$$

которой легко придать вид

$$Q = F(t) - \frac{R(267+t)}{a} \log p.$$

Нетрудно видеть, что полученное Гольцманом выражение совпадает с уравнением Клапейрона

$$Q = R(B - C \log p),$$

если положить, что  $C = (267+t)/a$ .

Для вычисления величины  $a$  было использовано найденное Клапейроном соотношение между теплоемкостями газа при постоянном давлении и постоянном объеме

$$c_p - c_v = \frac{R}{267+t} C.$$

Подставляя вместо  $C$  из предыдущего уравнения его правую часть, Гольцман получает  $c_p - c_v = R/a$ , откуда

$$a = \frac{R}{c_p - c_v} = \frac{pv}{(267+t)(c_p - c_v)}.$$

Используя данные Делароша и Берара относительно  $c_p$  и  $c_v$ , Гольцман получил для  $a$  значение в 374 кгс·м/ккал.

Таким образом, мы видим, что, пробираясь сквозь туман теории теплорода, физики все же правильно нащупывали связи между явлениями и их математическим отображением. Они все ближе и ближе подходили к реальному соотношению между теплотой и работой. О том, как трудно было сделать последний, решающий

шаг, говорит хотя бы тот факт, что даже Гельмгольц в своем классическом основополагающем сочинении о законе сохранения энергии писал:

*«Условия и законы исчезания тепла так же мало изучены, как и условия и законы возбуждения теплоты, хотя, без сомнения, таковые существуют... Исчезает ли тепло при возникновении механической работы, что является необходимым постулатом сохранения энергии, этот вопрос никогда не ставился»<sup>26</sup>.*

Эти слова были сказаны великим ученым в 1847 г.

Исследования Клапейрона и Гольцмана, в которых идеи Карно получили дальнейшее развитие, явились важной вехой на пути становления термодинамики как науки. Это относится особенно к исследованию Клапейрона. То положительное и ценное, что содержалось в его «Мемуаре», после падения теории теплорода стало непреходящим достоянием науки и до сих пор связано с его именем.

В работах Карно, Клапейрона и Гольцмана путь к установлению количественной взаимосвязи между теплотой и работой, а в конечном итоге — к открытию первого начала термодинамики, лежал через раскрытие свойств теплоты и был связан с выяснением ее истинной природы. Но одного этого направления было недостаточно. Необходимо было еще выяснить точный смысл и физическое содержание таких понятий, как работа и энергия, без чего решение проблемы было бы невозможным.

## § 10. Развитие понятий энергии и работы

Мы рассмотрели формирование и развитие до середины XIX в. только чисто тепловых понятий — температуры, теплоемкости и количества теплоты. Рассмотрим теперь, как происходило формирование в этот период не менее важных в термодинамике понятий энергии и работы. Раскрытие физического содержания этих понятий явилось важнейшим элементом в научных и технических предпосылках открытия закона сохранения и превращения энергии.

Развитие понятий энергии и работы тесно связано с развитием классической механики. Не имея возможности подробно остановиться на этом вопросе в данной работе<sup>27</sup>, отметим некоторые основные факты.

Первая попытка количественного выражения меры движения, имевшего энергетический смысл, встречается у Галилео Галилея. Он вводит некую механическую величину «момент» и пользуется ею в своих исследованиях по механике и гидростатике.

В XVII в. в связи с разработкой теории удара впервые у Х. Гюйгенса встречается утверждение о том, что в качестве сохраняющейся меры механического движения следует брать вели-

<sup>26</sup> Гельмгольц Г. О сохранении силы. М.—Л., 1934, с. 73.

<sup>27</sup> Подробнее см. [11].



чину  $mv^2$ , т. е. произведение массы тела на квадрат скорости его движения [17, с. 223]. В своих трудах Гюйгенс формулирует ряд механических теорем, которые с современной точки зрения являются частными случаями закона сохранения механической энергии.

Дальнейшее развитие понятие энергии получает у выдающегося немецкого философа и математика В. Лейбница в связи со спором с последователями Декарта, утверждавшими, что в качестве сохраняющейся меры механического движения следует рассматривать только количество движения  $mv$ , а не  $mv^2$ .

В 1686 г. он публикует работу «Краткое доказательство ошибки достопамятного Декарта и других относительно закона природы, благодаря которому бог желает сохранить всегда количество движения одним и тем же, но который совсем разрушает науку механику»<sup>28</sup>. В ней он противопоставляет картезианской мере  $mv$  гюйгенсово  $mv^2$ .

В последующие годы он развивает свои идеи о сохранении  $mv^2$ . В 1695 г. в Лейпцигском журнале ученых «Acta Eruditiorum» появляются две его работы, в которых подробно анализируется вопрос о двух мерах механического движения. Здесь он предлагает называть декартову меру движения мертвой силой (*vis mortua*), а лейбницеву — живой силой (*vis viva*). Основание для противопоставления двух мер Лейбниц видит в том, что декартова мера является мерой сил, которые не производят движение, в то время как  $mv^2$  является мерой сил, производящих движение.

Формирование понятия энергии завершило длительную эволюцию лейбницевой живой силы, с одной стороны, а с другой — положило конец двусмысленному понятию слова «сила», что имело место на протяжении всего XVIII в.

В начале XIX в. в механике наряду с термином «живая сила» появился термин «энергия» в качестве его эквивалента. Этот термин в смысле, близком к современному, был впервые введен в науку Т. Юнгом, который, по-видимому, заимствовал его у Аристотеля. Последний этим греческим термином (*ενεργια*) обозначал некоторое деятельное начало. Анализируя различные механические явления, такие, как удар упругих и неупругих тел, а также действие разнообразных механических приспособлений, простых машин и др., Юнг уже в 1807 г. в своих «Лекциях по естественной философии» писал:

*«Почти во всех случаях, встречающихся в практической механике, работа, необходимая для воспроизведения движения, пропорциональна не моменту, а энергии произведенного работой движения... Словом «энергия» следует обозначать произведение массы или веса тела на квадрат числа, выражающего скорость»* [15, в. 1, pp. 78—79].

Возвращаясь к этому вопросу в другом месте своего курса, Юнг отмечает:

<sup>28</sup> См.: Leibnitz G. W. *Mathematische Schriften*, 2 Abth. Halle, 1860, Bd. 2, S. 36.

«Произведение массы тела на квадрат его скорости естественно называть энергией»...

«Это произведение называлось живой силой... С тех пор некоторые полагали ее действительной мерой количества движения; и хотя это мнение общепризнано, до сих пор еще сила оценивается по прежнему наименованию» [15, в. 2, р. 52].

У Юнга понятие энергии еще не выходит за рамки механики и относится только к кинетической энергии (выражение  $mv^2/2$  было введено позже Г. Кориолисом). Поэтому естественно, что формально введенный юнговский термин был еще далек от того универсального значения, которое приобрело понятие энергии в процессе дальнейшего развития физики, в частности после открытия закона сохранения и превращения энергии. Общее определение энергии как меры взаимопревращения различных форм движения материи и ее основное свойство оставаться неизменной величиной в замкнутых системах было найдено после в связи с открытием указанного закона. Весьма важный вклад, как мы увидим дальше, в развитие понятия энергии в термодинамическом аспекте был внесен Ранкином и В. Томсоном.

В приведенной выше цитате из книги Юнга обращают на себя внимание термин «работа», который у него также встречается впервые, и утверждение о пропорциональности работы и энергии. Правда, Юнг не указывает конкретно, что он понимает под словом «работа».

В начале XIX в. аналогом понятия работы выступало «количество движущей силы», которым широко пользовались, в частности, Сади Карно и Клапейрон.

Систематическое употребление термина «работа» в его механическом понимании ведет свое начало от труда французского инженера и механика Ж. Понселе «Курс механики в приложении к машинам»<sup>29</sup> (1826). Правда, следует отметить, что еще несколько раньше аналогичное понятие употребляли в своих исследованиях по теории машин французские инженеры и ученые Г. Кориолис и Л. Навье наряду с другими, более старыми эквивалентными понятиями.

Читая студентам Сорбонны лекции по прикладной механике, которые легли в основу «Курса», Понселе наряду с термином «механическая работа» (*travail mécanique*) пользовался также и кулоновским термином *quantité d'action*. Но вскоре Понселе самому стало ясно, что необходимо для обозначения эффективности полезного действия машин пользоваться совершенно определенным каким-либо термином, и он, по совету Кориолиса, останавливается на термине «механическая работа» или просто «работа». Каково происхождение этого слова, Понселе не указывает. Энгельс говорит по этому поводу, что слово «работа» и соответствующее представление идут от английских инженеров [1, с. 81], но также не указывает источника. Но Понселе весьма подробно обосновывает

<sup>29</sup> См.: *Traite de mécanique appliquée aux machines*. Paris, 1826.

вает целесообразность введения в обиход этого понятия и дает способ измерения работы.

Понселе обращает внимание на то обстоятельство, что введение термина «работа» поможет избежать двойственного толкования слова «сила», так как под «словом «сила» мы будем отныне понимать только давление, простое усилие, развиваемое некоторым действующим агентом в любой точке и в определенном направлении»<sup>30</sup>.

В работах Понселе впервые указывается на связь между «живой силой» и работой:

*«Вода, содержащаяся в резервуаре мельницы, представляет известную работу, которой можно располагать и которая превращается в живую силу, когда мы открываем задерживающий затвор; живая сила, приобретенная водой благодаря ее падению из резервуара, в свою очередь изменяется в известное количество работы, когда она действует на мельничное колесо, а это колесо передает эту работу на жернова и другие предметы, производящие все операции»<sup>31</sup>.*

У Понселе, как мы видим, понятие работы не выходит из рамок механики. Он не говорит о возможности обобщения его на немеханические области. Между тем уже Сади Карно указал впервые на возможность вычисления «движущей силы» (т. е. работы) теплоты произведением давления на изменение объема газа. Таким способом измерения работы газа или пара при их тепловом расширении широко пользовались Клапейрон и Гольцман, однако в их сочинениях термин «работа» не встречается. Они говорят, так же как и Карно, о «движущей силе» тепла.

Энгельс указывает, что чисто механическое понятие работы далеко не исчерпывает всего содержания этого понятия:

«Если теплота превращается — как это имеет место в паровой или calorической машине — в механическое движение, т. е. если молекулярное движение превращается в движение масс, если теплота разлагает какое-нибудь химическое соединение, если она превращается в термоэлектрическом столбе в электричество, если электрический ток выделяет из разбавленной серной кислоты составные элементы воды или если, наоборот, высвобождающееся при химическом процессе какого-нибудь гальванического элемента движение (иначе говоря, энергия) принимает форму электричества, а это последнее в свою очередь превращается в замкнутой цепи в теплоту, — то при всех этих явлениях форма движения, начинающая процесс и превращающаяся благодаря ему в другую форму, совершает работу, и притом такое количество работы, которое соответствует ее собственному количеству.

Таким образом, работа — это изменение формы движения, рассматриваемое с его количественной стороны» [1, с. 77—78].

Однако такое широкое обобщение понятия работы стало возможно после открытия закона сохранения и превращения энергии.

<sup>30</sup> Traité de mécanique appliquée aux machines. Paris, 1826, p. 5.

<sup>31</sup> Poncelet J. L'introduction à la mécanique industrielle physique ou expérimentale. Metz, 1841 (цит. по [83, с. 2023]).

Следует также отметить, что в рассматриваемый период К. Гауссом, Грином и В. Гамильтоном были опубликованы фундаментальные теоретические исследования в области электричества и механики, в которых фигурировали математические понятия, тесно связанные с энергией и работой. Указанные исследования способствовали развитию математической стороны учения о работе и энергии. Последнее обстоятельство было использовано в дальнейшем в теоретических исследованиях, посвященных второму началу термодинамики. Кроме того, упомянутые сочинения способствовали выяснению того важного факта, что работа в общем случае не является свойством системы и что количество работы, как меры перехода одной формы движения в другую, зависит, вообще говоря, от пути перехода, а не определяется только начальным и конечным состояниями системы.

Начиная с опытов Румфорда взаимосвязь между теплотой и работой была уже признанным фактом. В исследованиях Карно и Клапейрона она получила глубокое теоретическое обоснование и математическое развитие. Однако ни один из указанных ученых за этой связью еще не усматривал существования некоего общего принципа, далеко выходящего за рамки частной связи. Только лишь в конце 30-х годов мы находим некоторые высказывания на этот счет. Так, французский инженер-путеец Сэген высказал мысль, что между теплотой и работой существует строго определенное соотношение и что эта эквивалентность должна рассматриваться как универсальный закон природы:

*«Так как современная теория (теплоты.— Я. Г.) привела бы... к вечному движению, то мне показалось более естественным предположить, что определенное количество калорий исчезает в самом акте производства механической силы, и обратно: что оба явления связаны между собой условиями, которые делают неизменными их взаимные отношения» [35, с. 203].*

Эти слова были написаны Сэгеном в 1839 г.

В истории термодинамики, в частности в подготовке открытия закона сохранения и превращения энергии, большую роль сыграли те открытия, в которых с очевидностью проявилась взаимосвязь теплоты с другими видами энергии<sup>32</sup>. В этом плане особый интерес представляют термохимические исследования русского химика академика Г. И. Гесса.

## § 11. Термохимические исследования Гесса

Первые опытные исследования тепловых эффектов химических реакций были начаты еще в XVIII в. Крауфордом и Лавуазье и продолжены позже Дальтоном, Рихтером, Дюлонгом и другими учеными. Однако до Гесса никаких количественных закономерностей между «химической силой» и теплотой установлено не было. Цикл термохимических исследований, проведенный Гессом в

<sup>32</sup> Подробно об этом см. [11, с. 75—121].

30-х годах XIX в. относится к числу важнейших работ в период, предшествующий открытию первого начала термодинамики.

Стремление познать явление химического сродства и строения химических соединений привело русского ученого к мысли связать химические процессы с тепловыми эффектами, их сопровождающими. О том, к какому выводу он пришел на основании своих исследований, Гесс в одном из сообщений Академии наук говорил:

*«Продолжая свои исследования, я установил, что каким бы путем ни совершалось соединение,—имело ли место оно непосредственно или происходило косвенным путем в несколько приемов,—количество выделившейся при его образовании теплоты всегда постоянно. Этот принцип настолько очевиден, что, если бы я не считал его уже доказанным, я, нисколько не задумываясь, принял бы его за аксиому» [12, с. 109—110].*

Этот принцип Гесс впервые опубликовал в 1836 г.

В последующие годы Гесс, придавая большое значение указанному принципу, всесторонне обосновал его экспериментально и в докладе Академии наук от 27 марта 1840 г. сформулировал его в общей форме, как закон постоянства сумм тепла:

*«Когда образуется какое-либо химическое соединение, то при этом всегда выделяется одно и то же количество тепла независимо от того, происходит ли образование этого соединения непосредственно или же косвенным путем и в несколько приемов» [12, с. 20].*

В дальнейшем Гесс широко пользовался этим законом в своих термохимических исследованиях.

Значение открытия Гесса состоит в том, что в его законе впервые был отражен основной принцип, составляющий содержание первого начала термодинамики: сумма теплоты и работы не зависит от пути процесса, а только от начального и конечного состоя-



Гесс Герман Иванович  
(1802—1850)

Русский химик. Родился в Женеве, с 1805 г. жил и воспитывался в Петербурге. Образование получил в университете г. Дерпта (в настоящее время г. Тарту), который окончил в 1825 г.; с этого года работал в Стокгольме. В 1832—1849 гг. профессор Горного института и Института путей сообщения в Петербурге. Один из основоположников термодинамики. Его труды в этой области сыграли большую роль в установлении закона сохранения энергии.

ний системы. Таким образом, в законе Гесса в наглядной форме проявилось фундаментальное свойство внутренней энергии системы — ее независимость от пути перехода системы из одного состояния в другое.

Но закон Гесса отражал не только идею сохранения. В нем с полной очевидностью нашла свое выражение и идея превращения «сил». Правда, сам Гесс не подчеркивает эту сторону своего закона. Но именно это имеет в виду, когда говорит о теплоте химической реакции как мере действия химических сил. На этой основе он сформулировал особое положение о том, что теплота реакции является мерой химического сродства. Он писал по этому поводу:

*«Чем прочнее образующиеся соединения, тем больше выделяется тепла. Это позволяет надеяться, что точные измерения количеств тепла дадут нам относительную меру сродства и приведут нас к раскрытию его законов»* [12, с. 12].

Остановимся еще на вопросе об отношении закона Гесса к господствовавшей концепции о природе теплоты. В отличие от своих современников, как правило, придерживающихся либо теории теплорода, либо корпускулярной гипотезы, Гесс не имел четкого представления о природе теплоты, в общем отдавая предпочтение теории теплорода. В какой-то мере он примыкал к взглядам Дальтона, который, как мы помним, рассматривал теплород как дискретный флюид. Такая позиция привела Гесса к некоторым неверным выводам. Так, он пытался распространить на область термохимии идею кратных отношений, получившую в химии 30-х годов прошлого века широкое распространение. Эта идея явилась следствием той большой роли, которую получил в химии атомизм. Отсюда начало попыток рассматривать теплоту как форму материи, связанной с атомами и, следовательно, подчиненной закону кратных отношений.

Подходя с таким предвзятым мнением и к термохимическим исследованиям, Гесс тем не менее пришел к правильным результатам, выражением которых и явился его закон постоянства сумм тепла при химических реакциях. В этом нет ничего удивительного, если вспомнить, что и другими физиками и химиками были еще раньше Гесса в рамках теории теплорода получены также верные выводы. Дело в том, что и в данном случае мы еще раз убеждаемся, что феноменологический подход к изучаемым явлениям, исключаящий модельные представления — проникновение в механизм явления, приводит к правильным результатам вопреки идее о неуничтожимости теплоты. По сути дела, здесь молчаливо подразумевалось превращение химических «сил» в теплоту, т. е. ее невещественность.

Закон Гесса можно рассматривать как наиболее полное выражение первого начала термодинамики и вместе с тем как важнейшую веху на пути к формулировке общего принципа сохранения и превращения энергии в период его предыстории.

Планк дал следующую оценку термохимическим исследованиям Гесса:

*«Мысль, что количество теплоты, образующейся в результате ряда последующих химических реакций, не зависит от того, по какому пути или в какой последовательности происходят отдельные реакции, если только начальное и конечное состояния системы одни и те же,— эта мысль постепенно и без шума внедрилась в теоретическую химию...»*

*Убеждающая справедливость этого положения происходит вне сомнения от идеи, что теплота не может быть получена из ничего; эта мысль, естественно, опирается на представление о неумничтожимости теплового вещества, хотя она гораздо более обща и независима от этого представления» [45, с. 30].*

Итак, в законе Гесса вновь получила свое подтверждение основная идея вещественной теории теплоты — общее количество теплоты остается неизменным во всех тепловых процессах. Экспериментальное подтверждение закона Гесса, казалось, безусловно вновь свидетельствовало в пользу теории теплорода.

Трудно было, конечно, ожидать в XVIII в. и в первой половине XIX в., чтобы даже гениальный ученый мог додуматься до такой тонкости, как связь процессов поглощения и выделения теплоты с теми условиями (температурой и давлением), которые имели место в рассматриваемой системе.

Мы рассмотрели некоторые исследования, в которых мысль о сохранении и превращениях «сил» природы нашла достаточно яркое выражение. Ближайшая задача состояла в том, чтобы привести все эти разрозненные наблюдения и факты в единую систему и показать, что все они являются лишь частными случаями принципа эквивалентности теплоты и работы, который, в свою очередь, выражал лишь одну сторону общего закона природы: *«Силы суть неразрушимые и качественно способные к превращениям объекты» [85, с. 76].*

Действительно, принцип эквивалентности составил содержание первого начала термодинамики. А последнее *«есть не что иное, как принцип сохранения энергии в приложении к явлениям, протекающим с выделением или поглощением тепла» [47, с. 46].*

## ГЛАВА V. ОТКРЫТИЕ ПРИНЦИПА ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ТЕПЛОТЫ И РАБОТЫ — ПЕРВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

### § 12. Р. Майер и его исследования

#### Общие замечания

Выше уже говорилось о том, что идеи о количественной взаимосвязи между теплотой и работой были высказаны некоторыми учеными в конце XVIII и первой половине XIX вв. Как мы видели, такие идеи содержались в трудах Румфорда, С. Карно, Сэгена и некоторых других авторов. Но только к 40-м годам XIX в. физикам, обладавшим широким кругозором и критическим мышлением, стало достаточно ясно, что указанная идея не является лишь плодом досужих размышлений, а действительно вытекает из совокупности всех экспериментальных фактов, накопившихся за полустолетний период развития учения о теплоте.

Открытие механического эквивалента теплоты как экспериментальной основы принципа эквивалентности теплоты и работы явилось, по существу, завершением синтеза двух направлений развития классической физики за указанный период. Одно направление вело свое начало от спора о двух мерах движения, через эволюцию лейбницево́й «живой силы», к понятию энергии и через идею о количественном постоянстве «сил» природы. Второе же направление развития классической физики связано с борьбой корпускулярных представлений о природе теплоты, против теории теплорода и в конечном счете — с превращением корпускулярной гипотезы в молекулярно-кинетическую теорию теплоты.

Именно поэтому открытие механического эквивалента теплоты сказалось самым непосредственным образом как на развитии феноменологического направления в учении о теплоте, так и на молекулярно-кинетическом направлении: оба эти направления отныне стали развиваться на строго научном фундаменте экспериментальных фактов, исключавшем какие бы то ни было спекулятивные догадки и гипотезы.

Открытие механического эквивалента теплоты в первую очередь связано с именами Роберта Майера и Джемса Джоуля, пришедших к этому открытию разными путями.

### **Исследования Р. Майера о взаимном превращении «сил». Вычисление механического эквивалента теплоты**

Основная работа Майера, в которой он подробно и систематически развил свои идеи, была опубликована в 1845 г. и называлась «Органическое движение в его связи с обменом веществ». Не останавливаясь на эволюции идей Майера (см. [10]), отметим главное. Основное его допущение состоит в том, что

*Майер Юлиус Роберт*  
(1814—1895)

Немецкий врач, родился в Гейльброне (Германия). Образование получил в Тюбингенском университете, затем учился в Мюнхене и Вене. Служил судебным врачом, одновременно занимаясь научными исследованиями. С 1842 по 1845 г. опубликовал основные работы, в которых развивались идеи о механическом эквиваленте теплоты, давался способ его вычисления с помощью полученного им «уравнения Майера», а также развивались общие соображения о законе сохранения и превращения энергии.

В истории термодинамики он остался как автор основных идей, лежащих в основе первого начала термодинамики.





*«при всех химических и физических процессах данная сила остается постоянной величиной: независимо от того, переходит ли сила падения в движение или движение в силу падения, данная сила, или механический эффект, остается постоянной величиной. Этот закон — специальное приложение аксиомы о неразрушимости силы — вводится в механике под именем принципа сохранения живых сил» [31, с. 97].*

Так как, согласно Майеру, «теплота — это сила» и «теплота и движение превращаются друг в друга», то задача заключается в том, чтобы определить, сколько требуется работы для получения определенного количества теплоты, и наоборот.

Еще в 1841—1842 гг. Майер, правильно поняв сущность опыта Гей-Люссака о расширении газа в пустоту и пользуясь данными Делароша и Берара о теплоемкостях воздуха, нашел величину количественного отношения между работой и теплотой (механический эквивалент теплоты), которое оказалось равным 365 кгс·м/ккал. Этот результат Майер в то время не опубликовал и сообщил о нем в письме к своему другу Бауру.

Разбирая превращение тепла в «механический эффект» на примере локомотива, Майер отмечает, что количество тепла, взятое от паров, больше того количества, которое выделяется при сгущении паров, причем разница этих количеств теплоты соответствует полученному «механическому эффекту». Майер правильно увидел связь между результатом опыта Гей-Люссака и вопросом о том, почему «уголь дает меньшее количество тепла, когда машина работает, чем когда она бездействует». Без понимания сущности опыта Гей-Люссака Майер, конечно, не смог бы вычислить механический эквивалент теплоты. Вот что он писал по поводу этого опыта:

*«Гей-Люссак доказал посредством экспериментов, что упругая жидкость, переливаемая из баллона в равный ему по величине и лишенный воздуха резервуар, охлаждается в первом сосуде ровно на столько градусов, на сколько она нагревается во втором сосуде.*

*Этот характерный своей простотой опыт, который и у других исследователей всегда давал совершенно такой же результат, показывает, что данный вес и объем упругой жидкости может расширяться до удвоенного, учетверенного, во много раз большего объема, не испытывая в целом никакого температурного изменения; другими словами, он показывает, что для расширения газа самого по себе не требуется никакой затраты тепла. Но равным образом констатирован и тот факт, что газ, расширяющийся под известным давлением, испытывает понижение температуры» [31, с. 100]<sup>33</sup>.*

Для вычисления механического эквивалента теплоты необходим такой процесс, в котором кроме взаимопревращения теплоты и работы, ничего другого бы не происходило. Только в этом случае отношение  $A/Q$  будет в точности равно механическому эквиваленту. Видимо, интуитивно Майер понял, что это условие выполняется при нагревании газа и совершении им при этом работы против внешних сил.

<sup>33</sup> Отметим в связи с этим, что после обоснования принципа эквивалентности стало ясно, что из опыта Гей-Люссака следует важный вывод для термодинамики идеального газа: *внутренняя энергия идеального газа не зависит от его объема (давления) и является функцией только температуры.*

Предложенный впервые Майером метод вычисления механического эквивалента теплоты сводится к следующему. Принимая коэффициент объемного расширения газов равным  $1/274$ , легко показать, что при нагревании от 0 до  $274^\circ\text{C}$  при неизменном объеме, предоставив единице объема газа расширяться в пустоту (т. е. в пустой сосуд равного объема), получим удвоенный объем газа. Для этого потребуется определенное количество теплоты.

Если же газ нагревается в тех же температурных пределах (от 0 до  $274^\circ$ ) при постоянном давлении, то объем также удвоится, но количество поглощенного тепла будет больше. Разность этих теплот и представит собой механический эффект. Таким образом, работа машины неразрывно связана с потреблением тепла.

Эти рассуждения Майер облекает в следующую математическую форму:

*«Если тепло, которое получает газ, нагреваясь при постоянном объеме до  $t^\circ$ , равно  $x$ , тепло же, необходимое газу для такого же повышения температуры при постоянном давлении, равно  $x+y$ , и если, далее, вес, поднятый в этом последнем случае, равен  $p$ , а высота его подъема равна  $h$ , то тогда  $y=ph$ ».*

В этих словах заключен физический смысл известного из термодинамики уравнения Майера

$$c_p - c_v = R,$$

где  $c_p$  — теплоемкость газа при постоянном давлении,  $c_v$  — его теплоемкость при постоянном объеме (обе теплоемкости молярные),  $R$  — работа расширения одного моля газа при  $p = \text{const}$  (универсальная газовая постоянная).

Опираясь на современные ему данные о теплоемкостях газов Делароша, Берара и Дюлонга, Майер получает числовое значение эквивалента, сопоставив количество теплоты, затраченное на расширение  $1 \text{ см}^3$  воздуха, и произведенной при этом работы. При этом он рассуждает следующим образом: количество теплоты, необходимое для нагревания  $1 \text{ см}^3$  воздуха при постоянном давлении на один градус, равно  $Q_p = cm \cdot 1^\circ = 0,000347$  кал. Здесь принимается, согласно Деларошу и Берару,  $c_p = 0,267$  кал/(г·град). Соответственно количество теплоты, затраченной на нагрев той же массы воздуха, но при постоянном объеме, будет равно  $0,000244$  кал ( $c_v = 0,188$  кал/(г·град)). Расширяясь при постоянном давлении, воздух увеличивает свой объем на  $1/274$  первоначального объема и, следовательно, может поднять при нормальных условиях столбик ртути весом  $1,033$  кг на высоту  $1/274$  см. Совершенная при этом работа равна  $3,78 \cdot 10^{-5}$  кгс·м. Соответствующее этой работе количество теплоты равно  $(0,000347 - 0,000244)$  кал  $= 0,000103$  кал тепла. Отсюда значение механического эквивалента равно  $3,78 \cdot 10^{-5}$  кгс·м:  $1,03 \cdot 10^{-7} = 367$  кгс·м/ккал.

В полном соответствии со взглядами Майера на соотношение между теплотой и работой находятся и его взгляды на природу теплоты, которую он рассматривает как скрытое движение. Рассматривая многочисленные случаи превращения движений на ряде конкретных физических примеров, он приходит к выводу, что «мы

безусловно должны отрицать вещественность теплоты и электричества» и что вообще «не существует никаких нематериальных материй».

Майер впервые в истории науки намечает и термодинамический подход к изучению явлений, протекающих в органическом мире. Рассматривая физико-химические превращения в процессе жизнедеятельности организма, Майер убедительно показывает несостоятельность теорий виталистов Либиха, Рейха и др. Он решительно восстает против антинаучных концепций и считает, что источником механических и тепловых эффектов в живом организме является не жизненная сила, а те химические процессы, которые протекают в нем в результате поглощения кислорода и пищи. Таким образом, Майер подходит к жизнедеятельности растений и животных с позиций материалиста, рассматривая ее с точки зрения смены форм энергии.

### § 13. Экспериментальное определение механического эквивалента теплоты Джоулем

Начиная с 1841 г. Джоуль занимается выяснением вопроса: является ли теплота, выделяемая током в проводнике, только перенесенной теплотой химических процессов, протекающих в батарее, или же она возникает по другой причине? Для ответа на этот вопрос Джоуль проделал следующий опыт: в стеклянный закрытый сосуд с водой, игравший роль калориметра, помещался небольшой электромагнит, концы обмотки которого выводились наружу и присоединялись к чувствительному измерительному прибору. Устройство приводилось в движение между полюсами сильного электромагнита, питавшегося от батареи. При вращении электромагнита в сосуде с водой попеременно каждые четверть часа об-



Джоуль Джеймс Прескотт  
(1818—1889)

Английский физик. Родился в Сальфорде, близ Манчестера. Не являясь профессиональным ученым, тем не менее увлекся наукой и достиг значительных результатов в экспериментальной физике. С 1850 г. член Лондонского Королевского общества.

Один из основоположников термодинамики в той ее части, которая связана с экспериментальным обоснованием первого начала термодинамики. Важное значение имели также труды по молекулярно-кинетической теории газов на ранней стадии ее развития.

мотка неподвижного электромагнита была замкнута, а следующие четверть часа разомкнута. В первом случае тепло выделялось индуцированным током, а во втором случае — вследствие трения. Это последнее вычиталось из первого и таким образом определялось действительное количество теплоты, выделенное индуцированным током. Анализируя результаты опытов, Джоуль пришел к выводу, что количество теплоты, выделяемое током в проводнике, пропорционально квадрату силы тока.

Этот результат сразу же доказывал несостоятельность предположения о переносе тепла электрическим током. Так как в данном случае ток возникал вследствие механического движения, то отсюда Джоуль сделал вывод, что теплота может создаваться механической силой. При таком ходе мыслей у Джоуля, естественно, возник вопрос о том, в каком отношении находятся затраченная механическая работа и количество выделенного тепла.

Для его решения он заменяет вращение электромагнита рукой вращением с помощью падающего груза. Зная вес груза и расстояние, пройденное им при падении, Джоуль приходит к выводу:

*«Количество тепла, которое в состоянии нагреть 1 фунт воды на 1°, может быть превращено в механическую силу, которая в состоянии поднять 838 фунтов на вертикальную высоту в 1 фут» [73, S. 14].*

Это соответствует в общепринятой системе единиц 460 кгс·м/ккал. Свои результаты Джоуль изложил в работе «О тепловом эффекте магнитоэлектричества и механическом значении тепла», доложенной на физико-математической секции Британской ассоциации в августе 1843 г.

Интересно отметить, что в еще более ранней работе, посвященной исследованию связи между тепловыми и химическими действиями тока (январь 1843 г.), он в весьма осторожной форме замечает, что, по-видимому, *«в природе не происходит уничтожения силы, производящей работу, без соответствующего действия»*<sup>84</sup>.

Для проверки предположения о постоянстве отношения  $A/Q$  при различных превращениях теплоты и работы Джоуль провел многочисленные опыты, в которых теплота получалась за счет трения. Одна из серий таких опытов состояла в том, чтобы, продавливая воду сквозь узкие трубки, определить затраченную на это продавливание работу и соответствующее количество теплоты, которое образовывалось при трении воды о поверхность трубки. Таким способом Джоуль получил для механического эквивалента теплоты значение 423 кгс·м/ккал. Учитывая многочисленные источники ошибок, Джоуль считал оба значения (460 и 423 кгс·м/ккал) совпадающими и, следовательно, считал доказанным положение, что *«силы природы неуничтожимы»* и что *«при всякой затрате силы возникает соответствующее количество теплоты»*.

<sup>84</sup> Joule J. P. On the Heat evolved by Electrolysis of water (Доложено 24/1 1843). См. [73, S. 41—55].

Несмотря на то что эти первые работы Джоуля не встретили всеобщего понимания и признания в ученом мире, он, будучи уверенным в правильности своих идей, сосредоточивает теперь все свои усилия на одном вопросе: доказать как можно точнее, что при различных процессах, связанных с превращением теплоты в работу, их отношение всегда остается постоянным, и с максимальной точностью определить это отношение.

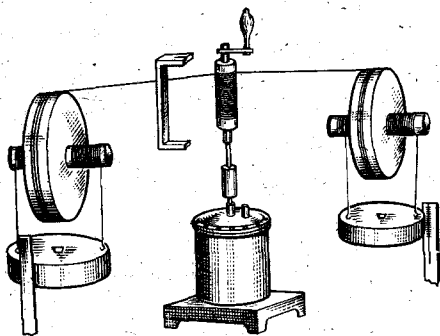


Рис. 21. Схема эксперимента Джоуля

В 1845 г. появляется работа «Об изменениях температуры, вызванных разрежением и сгущением воздуха», в которой описывались новые опыты по определению механического эквивалента. Один из опытов состоял в том, что с помощью насоса воздух сжимался до 22 ат и измерялось количество теплоты, образовавшейся при этом сжатии. Вычислив затем работу, затраченную на сжатие, легко можно было определить и механический эквивалент теплоты. Из этого опыта он оказался равным 436 кгс·м/ккал. Близкое значение Джоуль получил при опыте с расширением воздуха (438 кгс·м/ккал). Из хорошего совпадения обоих значений он делает вывод, что *«образование теплоты есть не что иное, как другая форма проявления механической силы, применяемой для сжатия воздуха»* [73, S. 75].

В течение 1847—1850 гг. Джоуль непрерывно совершенствует методику определения механического эквивалента теплоты, получая для него из различных опытов значения 450, 455, 447 кгс·м/ккал и др. В качестве наиболее вероятного значения он принимает число 438 кгс·м/ккал. Особый интерес представляет работа 1850 г., в которой были подытожены и проанализированы результаты предыдущих работ, а также описан классический эксперимент по определению механического эквивалента теплоты, который вошел в настоящее время во все учебники физики. Схема этого эксперимента изображена на рис. 21.

Все работы Джоуля по определению механического эквивалента теплоты были собраны в книге «Механический эквивалент теплоты», опубликованной в 1872 г. [73]. Полностью физические сочинения замечательного английского экспериментатора опубликованы в двухтомном издании в 1884—1887 гг.<sup>35</sup>

Хотя основные усилия Джоуля были направлены на экспериментальное обоснование принципа эквивалентности, в его поле зрения находились также и теоретические вопросы, связанные как с природой теплоты, так и с общей идеей сохранения «силы».

<sup>35</sup> См.: Joule J. The Scientific Papers. London, 1884, v. I; 1887, v. II.

Почти в каждой его работе мы находим теоретические замечания или соображения по этому поводу. Так, еще в августовской работе 1843 г. помимо описанного выше эксперимента изложены и некоторые теоретические соображения, свидетельствующие о том, что в это время Джоуль уже владел общей идеей закона сохранения энергии.

Говоря о природе теплоты, он считает ее родом колебательного движения частиц тела. Он убежден в том, что

*«могущие силы природы, созданные велением творца, неразрушимы и что во всех случаях, когда затрачивается механическая сила, получается точно эквивалентное количество тепла»* [73, С. 38].

Независимо от Майера он правильно рассматривал животную теплоту как результат химических процессов, протекающих в организме, и распространял принцип эквивалентности на явления органического мира.

Таким образом, уже в это время у Джоуля сложился тот круг идей, которые он в дальнейшем развивал и защищал. Эти идеи, как в части экспериментальной, так и теоретической, были близки идеям Майера, но английский ученый пришел к ним совершенно самостоятельно.

Одним из драматических моментов истории открытия механического эквивалента теплоты явился спор о приоритете между Майером и Джоулем, формальным поводом к которому послужило то обстоятельство, что Майер в своем сочинении «Органическое движение в связи с обменом веществ» не упомянул имени Джоуля. В конечном итоге спор о приоритете вылился в травлю Майера, которая привела его к попытке кончить жизнь самоубийством»<sup>36</sup>.

Глубоко сущность открытия Майера понял Энгельс. Именно он указал на то действительно новое, что им было внесено в физику. Этим новым было учение о качественном сохранении «сил».

«Количественное постоянство движения было высказано уже Декартом,— писал он,— и почти в тех же выражениях, что и теперь... Зато превращение *формы* движения открыто только в 1842 г., и это, а не закон количественного постоянства, есть новое» [1, с. 245].

Сопоставляя работы Майера и Джоуля, мы видим, что подход к открытию принципа эквивалентности у них был различный: они шли к одной и той же цели разными путями. В то время как Майер доказывал и всесторонне обосновывал принципиальную возможность количественного и качественного сохранения «сил», используя для этого все известные ему из естествознания факты, Джоуль самым тщательным образом доказывал справедливость принципа для двух «сил» — теплоты и механической работы. Убедившись в постоянстве их отношения, он считал, что этот принцип автоматически распространяется и на другие «силы». Поэтому

<sup>36</sup> Подробности об этом споре см. [10].

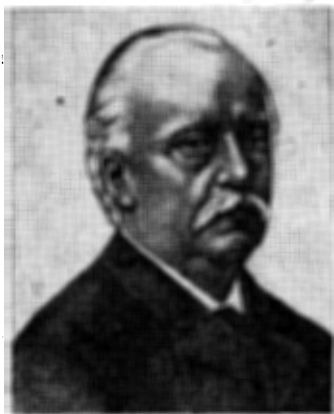
Майер пришел к своему открытию как теоретик, а Джоуль — как экспериментатор, которого больше интересовала опытная сторона принципа, нежели его философское обоснование. Поэтому спор о приоритете с современной точки зрения не имеет никакого принципиального значения, поскольку каждый из названных ученых внес свою долю в великое открытие.

## § 14. Принцип эквивалентности у Гельмгольца

Кроме Р. Майера и Д. Джоуля в разработке принципа эквивалентности и в его обобщении принимали участие и другие физики, среди которых первое место безусловно принадлежит Г. Гельмгольцу. К этому принципу Гельмгольц шел своим особым путем: через отрицание учения виталистов о жизненной силе. Связав этот вопрос с невозможностью вечного двигателя, великий немецкий естествоиспытатель сформулировал закон сохранения «сил» как всеобщий закон природы.

В 1847 г. 26-летний Гельмгольц выступил в незадолго перед тем организованном Физическом обществе в Берлине с докладом на тему «О сохранении силы», в котором он проанализировал большое число физических явлений с точки зрения принципа эквивалентности и показал, что важнейшие закономерности их протекания могут быть получены на основе «закона сохранения силы». Основную задачу и цель исследования он выразил в следующих словах:

*«Мы исходим из допущения, что невозможно при существовании любой произвольной комбинации тел природы получить непрерывно из ничего движущую силу... Задачей настоящего сочинения является проведение указанного принципа совершенно тем же способом через все отделы физики отчасти для того, чтобы доказать применимость его во всех тех случаях, где законы явлений*



Гельмгольц Герман Людвиг Фердинанд  
(1821—1894)

Немецкий ученый физик, физиолог, врач. Родился в Потсдаме. Образование получил в Берлинском военно-медицинском институте. С 1843 г. военный врач, а затем профессор физиологии и физики ряда германских университетов. С 1888 г. директор Берлинского физико-технического института.

В историю термодинамики вошел как один из основоположников закона сохранения энергии. Разработал термодинамическую теорию химических процессов, ввел понятие свободной энергии, рассмотрел механические аналогии в термодинамике.

*уже достаточно изучены, частью с помощью этого принципа, опираясь на различные аналогии более известных явлений, сделать дальнейшие заключения о законах еще не вполне изученных явлений и дать, таким образом, в руки экспериментатора путеводную нить»<sup>37</sup>.*

Гельмгольц обобщает принцип сохранения сил, введя понятие о «силах напряжения», понимая под этим потенциальную энергию. «Силы» у Гельмгольца выступают в лейбницевском духе, т. е. как энергия. Обобщение им принципа сохранения «живой силы» состояло в том, что доказывалось неизменность суммы сил напряжения и живых сил в замкнутых системах. Такая формулировка закона позволяет Гельмгольцу распространить его на немеханические явления, так как если «живая сила» проявляет себя только в движении тел или отдельных молекул, то «сила напряжения» — в упругих, химических, электрических и других явлениях. Сформулировав принцип сохранения «суммы живых и напряженных сил», Гельмгольц сделал важный шаг по пути создания единой физической картины мира.

Далее общий принцип применяется к анализу конкретных физических явлений, что позволяет ему установить закон протекания данного явления. Классическим примером такого рода применения «закона сохранения силы» можно считать анализ Гельмгольцем явления электромагнитной индукции и вывод э. д. с. индукции. Этот вывод вошел позже во все учебники физики. Большая часть доклада Гельмгольца посвящена анализу возможности применения «принципа сохранения силы» к живой материи.

Таково в общих чертах содержание классической работы Гельмгольца, которая, по словам Планка, «останется навсегда одним из замечательнейших и поучительнейших памятников в истории развития принципа сохранения силы»<sup>38</sup>.

Не все современники Гельмгольца отнеслись к этой работе с должным пониманием. Глубокие идеи, высказанные здесь, требовавшие, по сути дела, пересмотра всего физического мировоззрения середины XIX в., не были поняты. Некоторые из современников вообще утверждали, что в этой работе нет ничего принципиально нового, а лишь новые факты подведены под известную старую идею.

Только тогда, когда закон сохранения и превращения энергии занял прочное место в физической картине мира, стало ясно все значение небольшой статьи Гельмгольца. Максвелл писал позже по этому поводу:

*«Чтобы оценить все научное значение небольшой гельмгольцевой статьи об этом предмете, стоило бы только спросить тех, кому мы обязаны величайшими открытиями в термодинамике и в других отраслях современной физики: сколько раз они перечитывали эту статью и как часто при своих изысканиях чувствовали непреодолимую силу веских положений Гельмгольца»<sup>39</sup>.*

И все же работа Гельмгольца имела один серьезный методоло-

<sup>37</sup> Гельмгольц Г. О сохранении силы. М.—Л., 1934, с. 38—39.

<sup>38</sup> Планк М. Принцип сохранения энергии. М., 1938, с. 55.

<sup>39</sup> Максвелл Д. Ж. Статьи и речи. М., 1940, с. 179.



гический изъян, на который обратил внимание Ф. Энгельс. В работе сделан упор лишь на количественную сторону вопроса, а не менее важная качественная сторона осталась в стороне. Энгельс отмечал, что в законе сохранения энергии качественная сторона не менее важна, чем количественная. Именно поэтому Энгельс предложил заменить название «закон сохранения силы» выражением «закон сохранения и превращения энергии». Как будет показано дальше, именно игнорирование качественной стороны закона сохранения энергии привело основоположников термодинамики Р. Клаузиуса и В. Томсона к неверным следствиям из второго начала термодинамики.

В исследованиях Майера, Джоуля и Гельмгольца завершился период становления первого начала термодинамики и его обобщения — закона сохранения и превращения энергии. В этих исследованиях получили отражение три стороны закона — философско-теоретическая (Майер), экспериментальная (Джоуль) и математическая (Гельмгольц). Разными путями указанные исследователи пришли к общему выводу: *между различными видами энергии существуют качественные и количественные связи.*

После открытия принципа эквивалентности изучение природы теплоты встало на прочный фундамент. Теория теплорода была окончательно оставлена, а точка зрения на теплоту как род движения получила прочное обоснование. С этого времени в обиход физики вошло наименование «механическая теория теплоты», а принцип эквивалентности начиная с 1850 г., согласно Клаузиусу, стали называть «первым началом механической теории теплоты».

Понимая важность механического эквивалента теплоты для обоснования принципа эквивалентности, рядом физиков были предложены более точные методы его численного определения.

В 1875—1876 гг. французский исследователь Г. Гирн опубликовал двухтомное сочинение «Аналитическое и экспериментальное изложение механической теории теплоты»<sup>40</sup>, в котором рассматривались термодинамика и кинетическая теория. В этой же работе Гирн подробно описал все известные в то время экспериментальные методы определения механического эквивалента теплоты, сопоставив их в большой хронологической таблице. Наиболее точное значение в XIX в. было получено в 1879—1880 гг. американским физиком Г. Роуландом, который, усовершенствовав метод Джоуля, нашел для него значение 426,2 кгс·м/ккал.

## ГЛАВА VI. ОТКРЫТИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

### § 15. В. Томсон

#### Общие замечания

Открытие принципа эквивалентности теплоты и работы явилось не только само по себе великим открытием в физике XIX в.

<sup>40</sup> См.: Hirn G. Exposition analytique et experimentale de la theorie mecanique de la chaleur. Paris, 1875, t. I; 1876, t. II.

Это открытие совершенно изменило весь ход развития учения о теплоте в последующее время. В свете принципа эквивалентности совершенно по-иному предстали старые, казалось бы, уже раз навсегда решенные проблемы, и возникли новые, о которых физики ранее даже и не помышляли. Принцип эквивалентности явился тем центром, вокруг которого теперь группировались наиболее важные, фундаментальные проблемы теории теплоты.

Крушение теории теплорода, вызванное открытием принципа эквивалентности, действительно поставило перед физиками ряд первостепенной важности вопросов. Ведь на основе теории теплорода были сделаны в области теории теплоты открытия, следствия из которых соответствовали экспериментальным данным, поэтому нельзя было просто объявить их неверными. Необходимо было прежде всего разобраться в вопросе о том, каково действительное отношение принципа эквивалентности к старым концепциям о теплоте — теории теплорода и корпускулярной гипотезе. Почему теория теплорода, несмотря на порочность ее основной идеи, в ряде случаев приводила к верным результатам?

Для того чтобы ответить на эти основные вопросы, физики должны были в первую очередь установить подлинную физическую сущность природы теплоты, а также понятия количества теплоты, основное свойство которой отныне заключалось не в сохранении, а в эквивалентном преобразовании в работу. Необходимо было также выяснить физическую сущность температуры и ее действительную роль в тепловых явлениях.

Далее, очень важно было выяснить характер тепловых взаимодействий в случае нестатических процессов. Первым этапом на пути к решению этой задачи был пересмотр идей Сади Карно с точки зрения принципа эквивалентности. Дальнейший ход исторического развития термодинамики показал, что возникшие в связи с этим пересмотром проблемы, составившие в своей основе содержание второго начала термодинамики, были разнородны по своему характеру. Однако это стало ясно лишь в конце XIX в. До этого времени они рассматривались как одно целое.

Очень важно отметить, что открытие второго начала термодинамики, в свою очередь, породило ряд очень важных теоретических вопросов, важных для развития не только теории теплоты, но и всей физики в целом. Развитие теоретической физики во второй половине XIX в. во многом определялось именно этим обстоятельством. Эти вопросы касались не только физических проблем, но в ряде случаев проблем методологических и философских. Так постепенно термодинамика выходила за узкие рамки чисто технической проблемы взаимопревращения теплоты и работы, проблемы, которая, по сути дела, ее и породила.

Рассмотрение методами термодинамики химических реакций, теплового излучения, электромагнитного поля и т. д. показало большую общность и универсальность термодинамических начал. Термодинамика стала все больше и больше приобретать характер общей науки. Этот факт стал очевиден уже вскоре после

появления первых основополагающих работ Р. Клаузиуса и В. Томсона. Так, спустя два десятка лет после открытия второго начала и создания механической теории теплоты автор одного из первых фундаментальных курсов этой науки Р. Рюльман писал:

*«С тех пор как механическая теория теплоты с таким большим успехом применялась в химии, астрономии и физиологии, она больше не является лишь частью физики. Изучение этого предмета представляет интерес не только для физиков, математиков и техников, но и для всех тех, кто вообще занимается точным естествознанием»<sup>41</sup>.*

Если в первой половине XIX в. при изучении тепловых явлений преимущество отдавалось эксперименту перед теорией, то во второй половине века сложилась обратная ситуация. Термодинамические начала явились той основой, которая позволила физикам развивать далеко идущие гипотезы и теории с их последующей экспериментальной проверкой. Термодинамика постепенно превращалась в теоретическую науку со своим специфическим методом и математическим аппаратом, основой которого явились классические дифференциальное и интегральное исчисления и теория линейных дифференциальных уравнений в частных производных первого порядка.

Как указывалось выше, начало применению дифференциального исчисления к проблемам теории теплоты было положено Пуассоном в его первых работах по теории адиабатического процесса. Несколько позже Фурье положил начало аналитической теории теплопроводности. Однако после Пуассона в течение почти десятилетия аппарат математического анализа никто из физиков к термодинамическим проблемам не применял (может быть, за исключением Лапласа, который занимался аналогичными вопросами).

Весьма существенный шаг был сделан Клапейроном, который помимо принципиального новшества (графическое изображение состояний и процессов) дал обстоятельный аналитический разбор теории Карно и следствий из нее. Как мы видели при рассмотрении сочинения Клапейрона, пользуясь дифференциальным и интегральным исчислением, он нашел важные соотношения между термодинамическими параметрами и теплофизическими характеристиками системы.

В духе Клапейрона, но независимо от него, развивал свою теорию газов и паров Гольцман.

Таким образом, к 1850 г., т. е. ко времени открытия второго начала термодинамики, почва для систематического применения математического анализа к термодинамическим проблемам была в какой-то мере подготовлена. Следует, однако, отметить, что это применение носило в основном чисто формальный характер. Однако более глубокое проницательное в существо возникавших здесь проблем показало, что систематическое применение математического анализа связано с определенными затруднениями, в не-

<sup>41</sup> Rühlmann R. Handbuch der mechanischen Wärmetheorie. Braunschweig, 1876, Bd. I, S. V.

которых случаях принципиального характера. На это обстоятельство, по-видимому, впервые обратил внимание Клаузиус, который писал в предисловии к первому тому собрания своих термодинамических работ, вышедшему в свет в 1864 г.:

*«Механическая теория тепла внесла новые идеи в естествознание, которые отличаются от развитых ранее идей. Эти новые идеи требуют специального математического рассмотрения. Особое значение имеет специальный вид дифференциальных уравнений, которые я применил в своих исследованиях и которые в наиболее существенном пункте... несмотря на то, что ведут свое начало еще от Монжа, недостаточно разработаны. Таким образом, еще требуется дальнейшая работа, с тем чтобы эти уравнения могли быть применены к моей теории»<sup>42</sup>.*

Сам Клаузиус уделял математической стороне термодинамических теорий достаточно внимания и старался по возможности строго обосновать свои теоретические выводы.

Уже в первой своей термодинамической работе (1850) Клаузиус показал, что из принципа эквивалентности следовало совершенно иное представление о количествах теплоты и работы. Если количество теплоты в теории теплорода выступало как свойство системы и, следовательно,  $dQ$  можно было рассматривать как полный дифференциал (что и делали Пуассон, Клапейрон и Гольцман), то теперь оказалось, что количества теплоты и работы связаны не со свойствами системы, а с процессом, переводящим систему из некоторого начального в некоторое конечное состояние. В соответствии с этим  $dQ$  и  $dA$  уже нельзя было рассматривать как полные дифференциалы, а лишь как бесконечно малые количества. Наряду с этим Клаузиус показал также, что из того же принципа эквивалентности следовало существование некоторой величины  $U$ , которая действительно определялась лишь свойствами системы, ее приращение не зависело от пути перехода системы из начального в конечное состояние и, следовательно,  $dU$  являлось полным дифференциалом.

Указанное обстоятельство породило известную математическую трудность, о которой говорил и сам Клаузиус. Трудность состояла в том, что знак дифференциала  $d$  должен был применяться в своем прямом назначении, т. е. обозначать бесконечно малые приращения величин, характеризующих свойства системы (как, например,  $dp$ ,  $dV$ ,  $dT$ ), и наряду с этим он должен был обозначать просто бесконечно малые количества. Это могло вызвать определенную путаницу и даже исказить физический смысл математической записи величин и соотношений между ними.

Хотя замечание Клаузиуса и было весьма важным, тем не менее во всех сочинениях и курсах, посвященных механической теории теплоты (термин «термодинамика» был введен позже), по-прежнему употреблялся лишь символ  $d$ . Только в 1875 г. появилась первая работа, в которой в уравнениях термодинамики было введено различие в обозначениях полных дифференциалов и бес-

<sup>42</sup> Clausius R. Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, Erste Abteilungen. Braunschweig, 1864, S. VIII.

конечно малых величин. Этой работой были «Лекции по механической теории теплоты», написанные известным немецким физиком-теоретиком Карлом Нейманом. В лекциях впервые была всесторонне рассмотрена математическая сторона термодинамических соотношений в соответствии с их физическим смыслом.

Нейман следующим образом характеризовал свою задачу в указанном труде:

*«В предлагаемом сочинении я изыскал путь, идя по которому можно целиком устранить те трудности, о которых говорил Клаузиус. Для того чтобы не было смешения понятий, применены два обозначения:  $d$  и  $\delta$ . Именно через  $\delta$  я обозначаю те бесконечно малые величины, которые заданы математически или эмпирически. Обычный же символ  $d$  я применяю только тогда, когда речь идет о приращении бесконечно малой величины...»*

*Таким образом, знак  $\delta$  обозначает некоторую бесконечно малую величину, в то время как  $d$  обозначает полный дифференциал»<sup>43</sup>.*

Нейман предложил символ  $\delta$  называть Diminutiv. Однако в науке этот термин не прижился. В лекциях Неймана также, впервые было подчеркнуто, что графическое изображение процессов, предложенное Клапейроном и затем широко распространенное в руководствах по термодинамике, справедливо только для квазистатических процессов и что реальные процессы не могут быть наглядно изображены подобным образом.

Как уже говорилось, собственно научная история термодинамики начинается с 1850 г. К этому времени идеи Сади Карно прочно заняли свое место в общей сумме знаний о теплоте и тепловых явлениях. Но поскольку теория Карно была развита в рамках теории теплорода, то она, естественно, как и все те теории, которые были связаны с теплородом, должна была быть пересмотрена с точки зрения новых представлений о теплоте, соответствующих принципу эквивалентности теплоты и работы.

Как мы помним, Карно впервые указал, что необходимым условием получения работы с помощью тепловой машины является существование разности температур — температурного перепада. Этим перепадом определяется коэффициент полезного действия тепловой машины. При этом Карно исходил из положения, согласно которому «возникновение движущей силы обязано не действительной трате теплорода, а его переходу от горячего тела к холодному». Это положение являлось неизбежным следствием вещественной теории теплоты. Между тем принцип эквивалентности утверждал, что получение определенного количества работы неизбежно связано с затратой эквивалентного количества теплоты. Следовательно, необходимо было согласовать теорию Карно, вернее — ее рациональную часть, с принципом эквивалентности.

Этой рациональной частью теории Карно явилось его условие совершения работы: тепловая машина может производить работу только в том случае, если существует переход теплоты от источ-

<sup>43</sup> Neumann C. Vorlesungen über die mechanische Theorie der Wärme. Leipzig, 1875, S. VIII—IX.

ника с более высокой температурой к источнику теплоты с более низкой температурой.

Заслуга согласования теории Карно с принципом эквивалентности теплоты и работы принадлежит Р. Клаузиусу и В. Томсону (Кельвину), пришедшим к этой идее независимо один от другого и почти одновременно. Они показали, что вся теория теплоты, включая и теорию тепловых машин, может быть построена на двух независимых принципах — принципе эквивалентности и принципе Карно. Сформулированный при этом новый тепловой закон, получивший наименование второго начала термодинамики, вместе с принципом эквивалентности и явился тем фундаментом, на котором стала развиваться термодинамика. В настоящей главе будет рассмотрен круг вопросов, непосредственно связанный с исследованиями Клаузиуса и В. Томсона (Кельвина).

### Ранние исследования В. Томсона по теории теплоты. Термодинамическая шкала температур

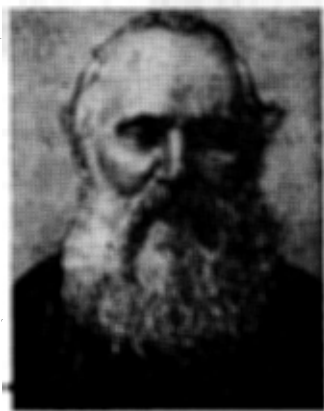
Исторически первыми работами, в которых были сделаны попытки развить теорию Карно, явились две работы В. Томсона: «Об абсолютной термодинамической шкале температур, найденной из теории Карно о движущей силе огня и вычисленной из наблюдений Реньо» [85, v. I, p. 100] — июнь 1848 г. и «Доклад о теории Карно о движущей силе теплоты с численными результатами, полученными из наблюдений Реньо над водяным паром» [85, v. I, p. 113] — январь 1849 г.

Среди многочисленных теоретических исследований в различных областях физики исследования в области теории теплоты у В. Томсона занимают далеко не последнее место. Интерес к этому разделу физики появился у него еще в юношеском возрасте. Так, первая научная работа В. Томсона, выполненная в 17-летнем возра-

*Томсон (Кельвин) Вильям*  
(1824—1907)

Английский физик. Родился в Белфасте (Ирландия). После предварительных занятий по математике под руководством своего отца, профессора математики Джемса Томсона, в 1841 г. становится студентом Кембриджского университета. С 1846 по 1899 г. руководитель кафедры физики университета в Глазго. В 1890—1895 гг. президент Лондонского Королевского общества. Титул лорда Кельвина за научные заслуги получил в 1892 г.

Один из основоположников термодинамики, автор основополагающих работ, связанных со вторым началом и его применением к конкретным физическим проблемам.



сте в 1841 г., посвященная тригонометрическим рядам, явилась результатом знакомства с сочинением Ж. Фурье «Аналитическая теория теплопроводности». Теории теплопроводности посвящены и последующие его работы: «О линейном потоке тепла» [85, v. I, p. 10] — 1842 и 1843 гг., «Об уравнениях движения тепла в криволинейных координатах» [85, v. I, p. 25] — 1843 г. и др.

В этих работах, пользуясь методом Фурье и всем арсеналом классического анализа, которым он уже в то время прекрасно владел, Томсон решает частные задачи математической теории теплопроводности. Подобного рода задачи, как известно, носят чисто феноменологический характер, и, по-видимому, этим объясняется тот факт, что вопрос о природе тепла в то время В. Томсона еще не интересует. Теория теплорода для него — вне всяких сомнений.

Возникновением серьезного интереса к более общим проблемам теории теплоты В. Томсон обязан знакомству с идеями Карно. Первоначально с последними он ознакомился по английскому переводу «Мемуара» Клапейрона, а спустя несколько месяцев он прочел и подлинную работу Карно.

Рассмотрим содержание работы «О термодинамической шкале температур». К середине XIX в. методы измерения температуры и конструирования термометров, действие которых было основано на тепловом расширении, были уже достаточно хорошо разработаны. Большое распространение получили эмпирические шкалы Фаренгейта, Цельсия и Реомюра. Но у всех распространенных шкал был один недостаток — они, по существу, были произвольны.

Перед физиками встал вопрос о разработке такого метода измерения температур, который не зависел бы от свойств термометрического вещества и произвольного выбора основных точек шкалы.

В исследованиях Карно и Клапейрона В. Томсон увидел то, что до него не видели другие. Именно он впервые понял, что теорема Карно о к. п. д. тепловой машины позволяет не только найти вид функции Карно, но и установить такую температурную шкалу, которая была бы лишена произвола и в этом смысле могла считаться абсолютной.

Свои соображения по этому вопросу, как указывалось, В. Томсон изложил в работе «Об абсолютной термометрической шкале температур».

Характеризуя свою шкалу, Томсон писал:

*«Основным свойством шкалы, которую я теперь предлагаю, является то, что все ее градусы имеют одно и то же значение, т. е. что единица теплоты, падающей от тела А с температурой  $T^\circ$  по этой шкале к телу В с температурой  $(T-1)^\circ$ , будет давать один и тот же механический эффект, каково бы ни было число  $T^\circ$ . Такая шкала действительно может быть названа абсолютной, так как для нее характерна полная независимость от физических свойств какого-либо вещества»* [85, v. I, p. 104].

Томсон обращает внимание экспериментаторов на необходимость более тщательного измерения величин, характеризующих

свойства газов, поскольку опыты Реньо определенно показывают отклонения свойств газов от законов Бойля—Мариотта, Гей-Люссака и Дальтона:

*«Вполне удовлетворительный расчет предлагаемой шкалы можно осуществить только после получения дополнительных экспериментальных данных; те же данные, которыми мы располагаем в настоящее время, позволяют провести более или менее удовлетворительно сравнение новой шкалы со шкалой воздушного термометра в интервале температур от 0 до 100°» [85, в. I, р. 105].*

• Указанное сравнение шкалы Томсона со шкалой газового термометра в интервале температур 0—100° было выполнено В. Стилом в 1849 г. Соответствующая таблица приведена Томсоном в его работе «Доклад о теории Карно».

В 1854 г. Томсон совместно с Джоулем экспериментально исследовали некоторые свойства реальных газов и определили те поправки, которые необходимо было ввести в показания газового термометра, чтобы можно было расширить сравнение термодинамической и газовой шкал. В написанной ими статье «Исследование тепловых эффектов в движущихся жидкостях» [85, в. I, р. 333] приведена таблица сравнений абсолютной термодинамической шкалы и шкалы газового термометра в интервале от 0 до 300°.

Из этой таблицы видно, что томсоновская шкала с достаточной точностью (по тем временам) соответствовала эмпирической шкале газового термометра и поэтому могла быть успешно реализована и применена в исследованиях по теории теплоты.

Следует также сказать, что в указанной работе Томсон и Джоуль отмечают, что условие, которое было выбрано Томсоном для совпадения размера градуса абсолютной шкалы с размером градуса шкалы газового термометра, является лишь одним из множества возможных вариантов. Можно было бы, например, говорят оба автора, приписать температурной функции какое-нибудь произвольное значение для какой-нибудь легко воспроизводимой и точно устанавливаемой температуры, например для температуры таяния льда.

Предложение Томсона и Джоуля было принято спустя сто лет (в 1954 г.) на десятой Генеральной конференции по мерам и весам. В качестве легко воспроизводимой и точно устанавливаемой температуры была взята температура так называемой тройной точки — температура, при которой лед и вода находятся в равновесии под давлением их насыщенного пара. Эта температура на шкале газового термометра характеризуется числом 273,16°. Это же число соответствует тройной точке и по шкале Кельвина.

Для последующего развития термодинамики введение абсолютной температуры имело большое значение. В связи с этим необходимо отметить два момента. Во-первых, метод измерения абсолютной температуры, основанный на использовании газового термометра, приводил к прямой пропорциональной зависимости между температурой  $T$  и количеством теплоты  $Q$ . Из этого факта сейчас же следовал физический смысл абсолютной температуры



как некоторой энергетической характеристики теплового состояния тела. Правда, до работ Клаузиуса по кинетической теории этот смысл еще не был ясен, а скорее еще только нащупывался. Но в дальнейшем указанное обстоятельство имело немаловажное значение, в частности потому, что позволяло выражать температуру не только в эмпирических градусах, но также и в единицах энергии.

Таким образом, введение абсолютной шкалы температур явилось первым шагом на пути к выяснению истинного смысла понятия температуры. Рассматривая развитие взглядов на природу теплоты, мы видели, что, по существу, вопрос этот в теории теплорода обходился молчанием. Температура здесь выступала лишь как некая характеристика «уровня теплорода», которую можно было оценить количественно, используя какое-нибудь проявление теплоты, например, ее способность расширять тела при нагревании. Вопрос о физической сущности температуры в этих условиях даже и не ставился.

С созданием и развитием механической теории теплоты вопрос о смысле температуры, естественно, должен был возникнуть вновь. Понятию температуры надлежало дать такое истолкование, которое соответствовало новым воззрениям на сущность теплоты. Температура, определенная по шкале Кельвина, со всей ясностью указывала на ее отношение к воззрению на теплоту как род движения.

Во-вторых, с введением абсолютной температуры решался давний вопрос о физическом смысле и числовом значении абсолютного нуля температур.

Мы помним, что многие физики пытались определить «самую низкую степень холода» и указать физический смысл этой температуры. Амонтон, Локк, Ломоносов, Крауфорд, Дальтон, Клеман и Дезорм занимались этим вопросом. Ломоносов ближе всех подошел к физической причине существования абсолютного нуля. Клеман и Дезорм указали на вероятное значение этой температуры по шкале Цельсия, но совершенно не понимали физического смысла абсолютного нуля.

С точки же зрения теории Карно самая низкая температура — это температура холодильника, при которой все количество теплоты, подведенной от нагревателя к тепловой машине, превратится целиком в полезную работу. При этом к. п. д. машины будет равно 100 %. Численно эта температура будет характеризоваться числом 0 К на шкале Кельвина или на шкале газового термометра числом — 273,16°С.

Таким образом получалось, что существование самой низкой температуры в природе являлось не особенностью температурной шкалы, а законом природы, вытекающим в конечном счете из принципа Карно и принципа эквивалентности теплоты и работы.

Такое понимание абсолютного нуля температур находилось в полном соответствии и с точкой зрения на теплоту как род движения.

Как указывалось выше, Томсон доложил Эдинбургскому Коро-

левскому обществу свою работу «Доклад о теории Карно о движущей силе теплоты; с численными результатами, полученными из наблюдений Реньо над водяным паром», которая и была опубликована в трудах этого общества [85, v. I, p. 113—156].

Основная цель работы — согласовать идеи Карно с результатами опытов Джоуля. Полностью порвать с теорией теплорода Томсон еще не может, поскольку для такого решающего шага, по его мнению, недостаточно фактов. И тем не менее уже здесь намечаются контуры теории, которая спустя два года была в полной мере и убедительно развита в его «Динамической теории теплоты».

*«Теплота является всепроникающим деятельным началом и все природные тела содержат теплоту»* — этими словами Томсон начинает свой «Доклад о теории Карно». Получение механической работы тесно связано со свойствами теплоты. Соотношение между ними подобно соотношению между причиной и следствием. Теория Карно полностью отвечает этому важнейшему философскому принципу. Но теория Карно в полном своем объеме не соответствует некоторым экспериментальным фактам. Поэтому полная теория теплоты, по мнению Томсона, должна дать ответ на следующие два вопроса:

«1) Какими основными свойствами должна обладать теплота, чтобы с ее помощью можно было получить работу, и 2) какое количество тепла необходимо затратить для получения определенного количества работы?» [85, v. I, p. 114].

В своем «Докладе» Томсон дает ответ на эти вопросы:

*«В предлагаемой работе я начну с краткого изложения тех соображений Карно, которые привели его к ответу на первый из поставленных вопросов. Затем я рассмотрю в полном согласии с теорией Карно соображения, необходимые для того, чтобы ответить на второй вопрос. И наконец, в заключение я воспользуюсь данными Реньо и рассмотрю полное решение вопроса»* [85, v. I, p. 114].

Анализируя теорию Карно, Томсон дает ответ на первый вопрос: для получения работы за счет теплоты необходима разность температур, т. е. должен быть переход тепла от нагретого тела к телу холодному. Такой переход теплоты — ее основное свойство, и без этого никогда механическая работа получена быть не может. Обращает на себя внимание тот факт, что, в отличие от Карно, Томсон нигде не говорит в своем докладе о *«нарушении равновесия теплорода»* и так формулирует ответ на поставленный вопрос, чтобы он не был связан с какой-либо гипотезой о природе теплоты.

*«Фундаментальная аксиома Карно, — говорит он, — может быть принята в качестве наиболее вероятной основы исследований движущей силы теплоты, хотя она, так же как и некоторые другие разделы теории тепла, будет в конце концов усовершенствована на других основаниях, когда в нашем распоряжении будет больше данных»* [85, v. I, p. 115].

Сопоставляя теорию Карно с опытами Джоуля, Томсон, хотя и неуверенно, но все же вынужден признать:

*«...эти опыты, кажется, опровергают распространенное мнение о том, что теплота может быть получена только от источника, содержащего ее ранее в заметном или скрытом состоянии» [85, v. I, p. 117].*

На пути согласования теории Карно с опытами Джоуля стоят определенные трудности, говорит Томсон:

*«...может показаться на первый взгляд, что трудностей можно избежать, если вообще отказаться от основной теоремы Карно, на чем упорно настаивает Джоуль... Однако, если встать на такой путь, мы встретимся с другими неисчислимыми трудностями, которые нельзя будет преодолеть без дополнительных экспериментов и коренного пересмотра основных положений теории тепла.*

*Непротиворечивую теорию тепла, согласующуюся с экспериментальными данными, можно развить путем согласования вновь открытых фактов с основным принципом Карно» [85, v. I, p. 117].*

Томсон приходит к выводу о необходимости более углубленного и обстоятельного изучения всего круга вопросов, связанных с теорией Карно, и соотношения между теплотой и работой.

Этим вопросам он и посвятил следующие два года своей научной деятельности. В результате проведенных исследований была полностью согласована теория Карно с принципом эквивалентности теплоты и работы и, как следствие, сформулировано второе начало термодинамики.

Однако в открытии второго начала Томсона опередил Клаузиус, пришедший годом раньше к этому открытию и несколько иным путем.

Прежде чем перейти к исследованию Клаузиуса, остановимся на одном открытии, непосредственно связанном с идеями Карно. Оно было сделано в 1849 г. Джемсом Томсоном, старшим братом В. Томсона, и теоретически объяснено В. Томсоном в 1850 г. на основе цикла Карно. Речь идет об открытии зависимости точки замерзания воды от давления. В истории термодинамики это открытие не только важно само по себе, но важно также и тем, что его теоретическое обоснование методом цикла Карно показало универсальное значение этого метода, его большую практическую ценность при решении различных задач теории тепла.

Джемс Томсон, гражданский инженер в Глазго, был в курсе всех последних исследований, связанных с теорией Карно, в частности тех, которые проводил его младший брат Вильям. Вскоре после опубликования «Доклада о теории Карно» Вильям в беседе с Джемсом сообщил последнему, что он пришел к заключению, основываясь на теории Карно, что можно превратить воду при 0° в лед с помощью соответствующего давления. Размышляя над этим фактом, Джемс Томсон пришел к следующему заключению: поскольку вода при замерзании расширяется, и при этом совершается работа против внешних сил, то, в свою очередь, возрастание внешнего давления должно привести к понижению точки замерзания воды. Это являлось логическим следствием принципа Карно. Свои соображения по этому вопросу Дж. Томсон изложил в работе «Теоретическое обсуждение эффекта понижения точки замерзания воды под давлением» [85, v. I, p. 156—164], опублико-

ванной в 1849 г. Произведя соответствующий расчет с использованием цикла Карно, Дж. Томсон нашел, что увеличение давления на одну атмосферу вызывает понижение точки замерзания воды на  $0,0135^{\circ}\text{F}$  (или  $0,0075^{\circ}\text{C}$ ).

Таким образом, фактически Дж. Томсон впервые применил намеченный Клапейроном метод термодинамического анализа фазовых превращений к процессу плавления. Как было позже показано, выводы Дж. Томсона непосредственно следовали из уравнения Клапейрона — Клаузиуса.

В 1850 г. Клаузиус в одной из своих первых работ по термодинамике указал, что он полностью согласен с выводами братьев Томсон, поскольку теория Карно, так, как он ее понимает, неизбежно приводит к зависимости точки замерзания и плавления от величины давления.

Итак, мы видим, что уже на ранней ступени развития термодинамики в процессе поиска путей согласования теории Карно с принципом эквивалентности теплоты и работы были получены результаты, определенно говорившие о том, что намеченный Карно метод циклов содержит весьма плодотворный элемент, который может быть использован для дальнейших исследований.

## § 16. Принцип эквивалентности и теория Карно

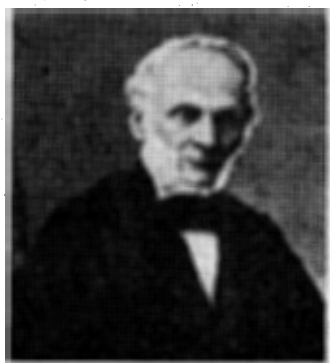
### Принцип эквивалентности и развитие теории Карно в работе Клаузиуса «О движущей силе теплоты»

Работа Клаузиуса «О движущей силе теплоты и о законах, которые можно отсюда получить для теории теплоты» опубликована в 1850 г. Это, по сути дела, первый термодинамический труд в современном смысле слова. Полученные здесь Клаузиусом результаты

*Клаузиус Рудольф Юли Эммануил*  
(1822—1888)

Выдающийся немецкий физик. Родился в г. Кеслине (Померания). С 1850 г. преподаватель физики в Артиллерийской школе. В 1855 г. получил кафедру сначала в Цюрихском политехникуме, а затем в Университете. С 1867 г. профессор Вюрцбургского, а с 1869 г. Берлинского университетов. С 1869 г. и по день смерти — профессор университета в Бонне.

Клаузиус является основоположником термодинамики как науки. Его заслуги в этой области столь велики, что их невозможно перечислить в краткой биографической заметке.



послужили основой дальнейших исследований и позже вошли в учебники термодинамики. Этот труд возник в результате доклада в феврале 1850 г. Клаузиусом Берлинской Академии наук итогов своей научной деятельности по согласованию принципа Карно с принципом эквивалентности теплоты и работы.

Много лет спустя Клаузиус писал по поводу этих своих исследований:

*«В этом сочинении я исследовал, не ожидая предварительных экспериментов, те трудности, указанные В. Томсоном, которые возникают при согласовании идеи Карно с новой теорией тепла...»*

*Я указал там, каким образом необходимо изменить фундаментальные понятия и все математическое обоснование теории тепла, если принять положение об эквивалентности тепла и работы, а также показал, что теорию Карно не следует целиком отбрасывать, а что ее можно обосновать на иного рода положении, которое допускает объединение основного положения Карно с положением об эквивалентности тепла и работы.*

*Все это позволяло построить основы новой теории, которую я развил специально для идеальных газов и насыщенных паров и получил ряд уравнений, имеющих общее значение» [70, Bd. I, S. 5].*

Клаузиус отмечает, что, хотя паровая машина давно изобретена и получение механической работы за счет теплоты — факт достаточно очевидный, тем не менее теоретическое обоснование всех этих вопросов, по существу, еще только начинается. Глубокое проникновение в существо проблем неизбежно должно привести к правильным заключениям относительно природы теплоты и ее законов.

Переходя к теории Карно, в частности рассматривая его положение об условии получения работы за счет теплоты, Клаузиус обращает внимание на ту часть этого положения, в которой говорится, что при превращении теплоты в работу ее количество остается неизменным.

*«Я не знаю, — говорит он по этому поводу, — были ли когда-нибудь поставлены опыты с целью доказать это положение; скорее, напротив, с большим правом можно утверждать, что опыты подтверждают потерю теплоты при ее превращении в работу. Если принять точку зрения на теплоту как на вещество, количество которого не уменьшается, то необходимо также принять и то, что оно не может и увеличиваться. Однако последнее неверно. Как, например, представить себе нагревание при трении без представления об увеличении количества теплоты и убедительные опыты Джоуля, в которых механическая работа различными способами превращается в теплоту и нагревание было пропорционально затраченной работе...»*

*В последнее время получены известные факты, показывающие, что теплота не является веществом, а состоит в движении мельчайших частичек тела» [77, N 99, S. 6].*

На основании этого Клаузиус считает:

*«...тогда открывается возможность применить к теплоте общие теоремы механики, а потерю теплоты трактовать как потерю живой силы частичек; в свою очередь, эта потеря должна быть пропорциональна произведенной работе» [77, № 99, S. 6].*

Ко времени написания рассматриваемой работы Клаузиус познакомился с сочинением В. Томсона «Доклад о теории Карно», в

которой, как мы помним, английский физик утверждал, что новую теорию теплоты нельзя основывать на идеях Карно, поскольку в этом случае

*«мы столкнемся с бесчисленными другими трудностями, которые нельзя будет преодолеть без далеко идущих экспериментальных исследований и без полной перестройки основ теории теплоты».*

По мнению Клаузиуса, Томсон преувеличивает возникающие здесь трудности, которые можно преодолеть, признав теплоту как род движения:

*«Не следует отбрасывать целиком всю теорию Карно, так как тогда возникнет гораздо больше трудностей. При ближайшем рассмотрении оказывается, что следует отбросить только вторую часть принципа Карно, а именно утверждение, что теплота не теряется, заменив его утверждением, что на производство работы затрачивается определенное количество теплоты, в то время как другое ее количество должно перейти от тела более нагретого к телу холодному и оба количества теплоты должны находиться в определенном отношении к произведенной работе» [77, № 99, S. 8].*

Первая часть сочинения Клаузиуса называется «Следствия из основного положения об эквивалентности теплоты и работы». В основу рассмотрения в этой части вопросов он кладет принцип эквивалентности, сформулировав его в следующем виде:

*«Во всех случаях, когда с помощью теплоты получается работа, то произведенная работа пропорциональна затраченному количеству теплоты; обратно: затратив такую же работу, получим пропорциональное количество теплоты» [77, № 99, S. 7].*

Из принципа эквивалентности прежде всего следует существование характерной физической величины, которую Клаузиус назвал «полной теплотой тела» (*Gesamtwärme der Körper*). Этим термином он обозначает «сумму свободной и скрытой теплоты». «*Полное количество теплоты*» зависит только от данного состояния и определяется заданием температуры тела, его плотности и т. п.

Надо сказать, что терминология Клаузиуса породила известную путаницу и смешение понятий. Прежде всего отметим, что понятие «полного количества теплоты» в теории Карно имело смысл величины, не зависящей от пути перехода: действительно, если система после возвращения в исходное состояние (проделав круговой процесс) обладала тем свойством, что сумма количеств теплоты, полученных в течение процесса, равнялась сумме количеств теплоты, отданных системой, то работа против внешних сил, совершенная системой, никакого значения при этом не имела. Следовательно, здесь «полное количество теплоты» выступает как функция состояния системы. С другой стороны, аналогичный термин Клаузиус применяет к величине, которая, как он и сам показывает, не является функцией состояния. Поэтому физический смысл понятия «полного количества теплоты» у Клаузиуса иной. Планк по этому поводу заметил:

*«К сожалению, обозначение Клаузиуса «полная теплота» дало повод к недоразумению, поскольку другие физики придали это название другой вели-*

Те физики, о которых говорил Планк, понимали под «полным количеством теплоты» просто количество теплоты  $Q$ . Позже сам Клаузиус предложил обозначать эту величину через  $U$ . Физический смысл  $U$  станет ясным, если под «Gesamtwärme» понимать алгебраическую сумму количеств теплоты, полученной системой от внешнего источника и отданной системой в виде механической работы против внешних сил. Именно такой смысл был вложен в понятие Клаузиуса В. Томсоном, который предложил называть  $U$  внутренней энергией системы. В этом случае принцип эквивалентности в математической форме мог быть выражен в виде уравнения  $dU = dQ_{\text{п}} - dQ_{\text{А}}$ , или, применяя механический эквивалент  $I$ ,

$$dU = dQ_{\text{п}} - dA/I,$$

где  $dU$  — изменение внутренней энергии системы,  $dQ_{\text{п}}$  — элементарно малое количество теплоты, подведенное к системе,  $dQ_{\text{А}}$  — то ее количество, которое эквивалентно произведенной работе.

В такой форме и записывается у Клаузиуса в его последующих работах уравнение первого начала термодинамики.

Таким образом, принцип эквивалентности внес ясность в физическое содержание понятий количества теплоты, количества работы и одновременно привел к новому, важнейшему для термодинамики понятию внутренней энергии тела (системы).

Далее Клаузиус на основе принципа эквивалентности рассматривает термодинамические свойства идеальных газов. В частности, здесь дается им вывод уравнения Майера и уравнения Пуассона в той форме, как это теперь принято в курсах термодинамики.

Весьма важной является та часть сочинения, где Клаузиус, используя метод Карно — Клапейрона, исследует процесс парообразования. Для этой цели им рассматривается квазистатический цикл, где рабочим веществом является система: жидкость и ее насыщенный пар. Клаузиус вводит следующие обозначения:  $r$  — удельная теплота парообразования жидкости,  $c$  — ее удельная теплоемкость,  $p$  — упругость пара при температуре  $t$  и  $hdt$  — количество теплоты, подведенное к единице массы пара при нагревании от температуры  $t$  до  $t + dt$ . Наконец, через  $s$  он обозначает объем единицы массы пара, а  $\sigma$  — объем единицы массы жидкости.

Вычислив общее количество теплоты, пошедшее на нагревание жидкости и на процесс испарения, и пользуясь принципом эквивалентности, Клаузиус получает уравнение

$$\frac{d\tilde{r}}{dt} + c - h = A(s - \sigma) \frac{dp}{dt},$$

которое далее развивает во второй части работы.

На основных понятиях теории теплоты, вытекающих из принципа эквивалентности, Клаузиус подробно останавливается в сво-

их последующих сочинениях. Он уточняет и развивает те соображения, которые были им высказаны в первой работе. Остановимся еще раз на понятиях, связанных с первым началом термодинамики, в том виде, как они изложены в итоговом сочинении Клаузиуса «Механическая теория теплоты» [70].

В первой главе первого тома, озаглавленной «Первое начало механической теории тепла, или принцип эквивалентности теплоты и работы», он пишет:

*«...мы будем исходить из предположения, согласно которому теплота представляет собою движение мельчайших частиц вещества и эфира и что количество тепла является мерой живой силы этого движения. При этом мы не строим никакой особой гипотезы относительно рода этого движения: мы лишь применим к теплоте закон эквивалентности между живой силой и работой, справедливый для любого движения, и полученное отсюда предложение будем рассматривать как первое начало механической теории теплоты»* [9, с. 90].

Далее Клаузиус останавливается на понятии механической работы, введя в рассмотрение работу положительную и работу отрицательную. В соответствии с этим он формулирует принцип эквивалентности между живой силой и работой: *«Уменьшение живой силы равно приращению работы, или сумма живой силы и работы остается постоянной»* [9, с. 91].

На основе этого принципа Клаузиус формулирует первое начало термодинамики: *«Во всех случаях, когда из теплоты появляется работа, тратится пропорциональное полученной работе количество тепла, и, наоборот, при затрате той же работы получается то же количество тепла»* [2, с. 91].

По поводу сказанного необходимо сделать замечание. Как следует из всего изложенного выше, Клаузиус признавал принцип эквивалентности в качестве единственно верного закона природы, на основе которого можно развивать непротиворечивую теорию теплоты. Основу же принципа эквивалентности он усматривал в представлении о теплоте как роде движения. Поэтому в своих первых работах по термодинамике он считал, что развиваемая им феноменологическая теория теплоты, по существу, не свободна от некоторой гипотезы относительно природы теплоты. Только после 1857 г., когда он опубликовал специальное сочинение «О роде движения, которое мы называем теплотой», им была проведена четкая грань между феноменологической (механической) теорией теплоты, основанной на двух началах, и «специальной» теорией теплоты, развиваемой на основе представления о теплоте как роде движения частиц тела. Как будет видно из дальнейшего, Клаузиус не отдавал предпочтения ни одной из двух возможных теорий — ни феноменологической против кинетической, ни наоборот. Он считал их дополняющими друг друга.

Дав указанную выше формулировку, Клаузиус уточняет ее и записывает математически. Он ставит вопрос:

*«Если сообщить... телу бесконечно малое количество тепла  $dQ$ , то спрашивается, какое действие оно произведет и что из него получится»* [9, с. 94].



Это количество пойдет на то, чтобы «увеличить на  $dH$  имеющуюся в теле теплоту» и на совершение бесконечно малой работы  $dL$ . Тогда  $dQ = dH + dL$ . «Силы, которые участвуют в совершении работы», Клаузиус разделяет на два класса: на силы, с которыми атомы тела действуют друг на друга и которые поэтому зависят от природы тела, и на силы, проистекающие из посторонних воздействий, которые испытывает тело. В соответствии с этим он разделяет работу  $dL$  на внутреннюю  $dJ$  и внешнюю  $dW$ . Тогда уравнение для  $dQ$  запишется в виде  $dQ = dH + dJ + dW$ . Внутренняя и внешняя работы существенно различны: внутреннюю работу можно представить приращением эргала (так Клаузиус предложил называть потенциальную энергию, но это название не прижилось в науке), т. е. ее приращение является полным дифференциалом и, следовательно, сама она является функцией состояния. Что касается внешней работы, то она не является функцией состояния и, следовательно, ее приращение не является полным дифференциалом. Свойством полного дифференциала обладает и приращение  $dH$ , так как «оно определено, как только известно состояние тела, независимо от того, известен ли способ, которым тело этого состояния достигло» [9, с. 95].

Поскольку, говорит далее Клаузиус,

*«...действительно заключающаяся в теле теплота и внутренняя работа играют совершенно одну и ту же роль... и так как вследствие незнакомства с внутренними силами тел нам обычно известна лишь сумма этих двух величин, а не их значения в отдельности, то я уже в своей первой работе, посвященной теплоте и появившейся в 1850 г., охватил обе эти величины одним знаком, положив  $U = H + J$ » [9, с. 97].*

Следовательно, заключает Клаузиус, уравнение первого начала может быть представлено в виде

$$dQ = dU + dW.$$

По поводу функции  $U$  Клаузиус пишет:

*«Функция  $U$ , выведенная мною в учении о теплоте в указанной работе (от 1850 г.— Я. Г.), была затем принята и другими авторами, писавшими о механической теории тепла; но так как то определение, которое я ей дал, а именно что она обнимает (если исходить из какого-нибудь начального состояния) как приобретенную телом действительно заключающуюся в нем теплоту, так и затраченную на внутреннюю работу теплоту, несколько длинно, то с разных сторон предлагалось ввести более короткие обозначения.*

*Томсон в своем мемуаре 1851 г. назвал эту функцию the mechanical energy of a body in a given state (механическая энергия тела в данном состоянии), а Кирхгоф употреблял название Wirkungsfunction (функция действия). Наконец, Цейнер в своей работе «Основы механической теории тепла», появившейся в 1860 г., назвал помноженную на термический эквивалент работы величину  $U$  внутренней теплотой тела» [9, с. 97—98].*

Из всех предложенных названий Клаузиус выделяет предложение Томсона, как наиболее удачное, и говорит, что в дальнейшем он будет «называть величину  $U$  энергией тела». Позже по предложению В. Ранкина  $U$  стали называть внутренней энергией тела.

*«Согласно положению Карно,— пишет Клаузиус,— произведенная работа эквивалентна количеству теплоты, перешедшей от нагретого тела к холодному, причем количество теплоты остается при этом неизменным. Последняя часть этого положения, а именно что количество теплоты остается неизменным, противоречит нашему предыдущему основному принципу. Поэтому если мы хотим сохранить этот принцип, то дополнение Карно необходимо отбросить» [77, № 99, S. 30].*

Следует сохранить основное допущение Карно о том, что во всех случаях, когда совершается работа за счет теплоты, одновременно происходит переход теплоты от горячего тела к холодному; а рабочее вещество вновь возвращается в исходное состояние.

Переходя к теореме Карно, Клаузиус отмечает, что ее доказательство Карно основывал на принципе исключенного вечного двигателя, т. е. по существу, на принципе эквивалентности. Но этот способ доказательства, говорит он, не совпадает с нашими новыми воззрениями, поскольку количество теплоты во время совершения кругового процесса не остается постоянным: часть его затрачивается на совершение работы.

Для доказательства теоремы Карно необходим новый постулат, во-первых, логически связанный с теорией Карно, а во-вторых, соответствующий принципам механической теории теплоты. В качестве такого постулата Клаузиус формулирует положение, согласно которому *«теплота сама собой не может переходить от тела холодного к телу горячему».*

В дальнейшем Клаузиус назвал это положение тепловой аксиомой и подчеркивал, что только с дополнением «сама собой» известный еще с давних времен опытный факт, что теплота всегда переходит от нагретого тела к холодному, превращается в основу нового принципа в теории теплоты, принципа, который должен иметь всеобщее значение.

Действительно, если в каком-либо процессе имеет место переход теплоты от холодного тела к горячему, то, согласно тепловой аксиоме, должен иметь место либо противоположный переход теплоты, либо какое-то иное изменение в системе, которое должно явиться компенсацией перехода теплоты от менее нагретого к более нагретому телу. Иначе говоря, тепловая аксиома утверждает невозможность указанного перехода теплоты без компенсации.

Все эти рассуждения приводят Клаузиуса к выводу:

*«Соответственно этому кажется теоретически оправданным сохранение первой и самой существенной части допущения Карно и применение его в качестве второго основного принципа наряду с ранее установленным; правильность такого допущения... многократно подтверждается опытом» [9, с. 135].*

Таким образом, в качестве первого принципа механической теории теплоты Клаузиус берет принцип эквивалентности теплоты и работы, а в качестве второго — свою тепловую аксиому о невозможности перехода тепла от холодного тела к горячему без компенсации.

Тепловая аксиома Клаузиуса явилась первой формулировкой второго начала термодинамики.

Для согласования теоремы Карно о максимуме механической работы со своей тепловой аксиомой Клаузиус приводит рассуждение, известное теперь из курсов термодинамики как «рассуждение о двух сопряженных тепловых машинах» [9, с. 135] —

*«...первое среди всех предложенных доказательств второго начала механической теории теплоты, которое Клаузиус обосновал принципом, согласно которому теплота без компенсации не может перейти от холодного тела к нагретому» [77, № 99, S. 56].*

Классическое сочинение Клаузиуса, в котором мы отметили лишь основные моменты, было основополагающим для дальнейшего развития термодинамики как общей физической теории.

Если сравнить полученные здесь немецким физиком результаты с тем, что было получено в рассмотренной выше работе В. Томсона «Доклад о теории Карно», то роль Клаузиуса как основоположника, первооткрывателя второго начала термодинамики не вызывает сомнений. В то время как В. Томсон еще терзался сомнениями относительно трудностей согласования теории Карно с принципом эквивалентности и не решался еще окончательно порвать с теорией теплорода, Клаузиус увидел в теории Карно рациональный принцип, который после согласования с принципом эквивалентности можно было положить в основу феноменологической теории теплоты, полностью отвечающей экспериментальным данным и представлению о теплоте как роде движения.

Смело порвав с укоренившимися представлениями теории теплорода и признав безусловную методологическую и эвристическую ценность принципа эквивалентности, Клаузиус уже в первой своей работе понял, что видоизмененный и согласованный с новыми воззрениями на сущность теплоты принцип Карно выражает факт фундаментальной важности. Естественно, что в этот, начальный, период своей деятельности в области термодинамики Клаузиус еще не представлял себе во всей широте открытый им новый закон природы. Не мог он также предвидеть и того, что вместе с законом сохранения и превращения энергии второе начало термодинамики станет краеугольным камнем, основой физического мировоззрения.

Ценность результатов, полученных Клаузиусом в работе «О движущей силе тепла», непреходяща. Разработанный им вслед за Карно метод циклов оказался весьма плодотворным, и в первые десятилетия развития термодинамики с его помощью был получен ряд первостепенной важности результатов, в частности обосновано введение в термодинамику таких фундаментальных понятий, как абсолютная температура и энтропия.

В первые годы после опубликования работа Клаузиуса не вызвала должного резонанса в научном мире. Многим ученым казалось, что она не внесла ничего принципиально нового в учение о теплоте. Имеющиеся в ней глубокие идеи не были сразу поняты и оценены современниками.

Приведем некоторые высказывания по этому поводу учёных, внесших большой вклад в развитие термодинамики.

Вот оценка Д. В. Гиббса, который посвятил основоположнику термодинамики специальную статью <sup>44</sup>:

*«Если мы повторим слова Максвелла, сказанные несколько лет назад, что термодинамика обладает надежным фундаментом, ясными определениями и четкими границами, и спросим себя, когда был заложен этот фундамент, были сформулированы определения и установлены границы, то на этот вопрос может быть дан только один ответ: конечно, не до опубликования этой работы. Действительно, материалы для такой науки существовали — это показал Клаузиус, построивший науку в основном из материалов, годами являвшихся общим достоянием физиков. Но раньше истина и ошибки тесно переплетались» [59, с. 103—104].*

Характеризуя Клаузиуса, как ученого, Гиббс далее пишет:

*«Обнаруженная Клаузиусом конструктивная сила, его умение вносить порядок в путаницу, широта кругозора, позволившая видеть одну истину, не теряя из вида другой, умение тонко отделять истину от заблуждения — все эти качества ставят профессора в первый ряд деятелей науки» [59, с. 104].*

Вот что пишет М. Планк в своих комментариях к работе Клаузиуса:

*«Для термодинамики это исследование Клаузиуса стало классическим потому, что в нем впервые был приведен в логическую связь принцип Майера — Джоуля об эквивалентности теплоты и работы (первое начало термодинамики) с принципом Карно о переходе теплоты от тела с более высокой температурой к телу с низкой температурой (второе начало термодинамики)» [77, № 99, S. 53].*

А. Пуанкаре пишет:

*«Карно установил свой принцип, исходя из неверных предположений. Когда заметили, что теплота не обладает свойством неумничтожимости, но что она может быть преобразована в работу, идеи Карно были совершенно оставлены; но затем Клаузиус возвратился к ним и доставил им окончательное торжество. Теория Карно в ее первоначальном виде выражала рядом с соотношением верным также и другие, которые были не точны, которые явились обломками старых понятий, но присутствие последних не нарушало реальности первых. Клаузиус просто отклонил эти последние, как срезают засохшие ветви, и в результате появился второй закон термодинамики» <sup>45</sup>.*

### **Развитие идей Карно и второе начало термодинамики в работе В. Томсона «Динамическая теория теплоты»**

Одной из важнейших работ начального периода развития термодинамики является серия исследований В. Томсона, объединенных общим наименованием «Динамическая теория теплоты». Следующие семь исследований <sup>46</sup>, выполненных в период между мар-

<sup>44</sup> См.: Gibbs J. W. Rudolf Julius Emanuel Clausius, Proc. Amer. Acad., 1889, 16, p. 458.

<sup>45</sup> См.: Пуанкаре А. Наука и гипотеза. СПб, 1904, с. 181—182.

<sup>46</sup> См.: [85, v. I, pp. 177—189; 189—200; 200—210; 210—282; 222—232; 232—291; 291—329].

том 1851 г. и январем 1878 г., составили содержание указанной работы: «Основные принципы теории движущей силы тепла» (март 1851 г.), «О движущей силе теплоты при конечных разностях температур» (март 1851 г.) «Приложение механической теории теплоты к исследованию физических свойств различных веществ» (март 1851 г.), «Экспериментальный метод исследования отношений между теплотой и работой при сжатии газов», «Об энергиях упругих жидкостей в различных состояниях» (декабрь 1851 г.), «О термоэлектрических токах» (май 1854 г.), «О термоупругих, термомагнитных и пироэлектрических свойствах материи» (январь 1878 г.).

Первые два исследования являются основополагающими. Здесь английский физик развивает механическую (по его терминологии, динамическую) теорию теплоты на основе принципа эквивалентности и сформулированного им принципа, эквивалентного тепловой аксиоме Клаузиуса. В остальных исследованиях рассматриваются приложения общих законов к различным физическим явлениям. Здесь В. Томсон получил также ряд очень важных результатов, о чем будет сказано ниже.

За два года, прошедших с момента опубликования первых термодинамических работ и до выхода «Основных принципов теории движущей силы теплоты», взгляды В. Томсона на сущность теплоты претерпели существенную эволюцию. За это время он ознакомился с работой Р. Майера «Замечания о силах неживой природы», был в курсе исследований Джоуля, а в январе 1851 г. прочел доклад Гельмгольца «О сохранении силы». К этому же времени относится и знакомство В. Томсона с исследованиями Клаузиуса и Ранкина. Под влиянием этих работ, в которых был всесторонне обоснован принцип эквивалентности теплоты и работы и показана его роль в учении о теплоте, В. Томсон вынужден был пересмотреть свои взгляды. Он окончательно оставляет теорию теплорода и признает принцип эквивалентности как единственную основу для построения современной теории теплоты. Уже во введении В. Томсон категорически заявляет о несостоятельности теории теплорода:

*«После опытов Дэви, а в особенности Майера и Джоуля, динамическая (т. е. механическая) теория теплоты не должна вызывать никаких сомнений, так как любого из опытов было бы достаточно для того, чтобы доказать нематериальность теплоты и дать, если нужно, прекрасное подтверждение воззрений Гэмфри Дэви» [9, с. 161].*

Интересно отметить, что, критикуя в своих позднейших работах опыты Румфорда, Томсон высоко ставил опыты Дэви, что видно из приведенных его слов. И в дальнейшем опыты Дэви он никогда не подвергал критике.

*«Итак,— говорит далее Томсон,— стоя на изложенной выше точке зрения, что теплота представляет собою не вещество, а динамическую форму механического эффекта, мы полагаем, что должна существовать некоторая эквивалентность между механической работой и теплотой, как между причиной и следствием» [9, с. 162].*

Томсон ставит перед собой задачу

*«...показать, какие изменения следует внести в выводы Карно и других исследователей, пользовавшихся его методом в отношении движущей силы теплоты, если в противоположность основной гипотезе Карно принять за основу динамическую теорию теплоты» [9, с. 163].*

Так же как и Клаузиус, Томсон считает, что утверждение Карно о том, что тепловая машина может совершать работу только при наличии по крайней мере двух источников теплоты с различными температурами, является основой новой теории теплоты в сочетании с принципом эквивалентности. Поэтому свое положение Томсон формулирует в виде принципа о невозможности такой машины, которая

*«...путем охлаждения моря или земли производила бы механическую работу в любом количестве, вплоть до исчерпания теплоты моря и суши и в конце концов всего материального мира» [9, с. 165].*

На формулировку этого положения Томсона, по-видимому, натолкнуло то обстоятельство, что все окружающие человека тела содержат огромные запасы теплоты, использовать которые человек не в состоянии: «под руками» нет более холодного тела, чтобы создать необходимую разность температур для производства работы.

Периодическую тепловую машину, которая могла бы работать только с одним нагревателем без холодильника, В. Оствальд позднее предложил называть «вечным двигателем второго рода». Свое предложение он обосновывал следующим образом:

*«Если бы энергия теплоты, распространенная везде, могла... только при содействии постоянной температуры превращаться в другие формы, например в механическую работу, то мы... достигли бы цели — получения работы без затраты энергии, потому что теплота находится везде в неограниченных размерах. Но она есть покоящаяся энергия, недоступная превращениям, а полезна только та энергия, которая может быть превращена в другие формы. Поэтому мы можем назвать всякое устройство, которым существующая покоящаяся энергия приводится в движение *perpetuum mobile* второго рода, и второй основной принцип ...получает следующую форму: *perpetuum mobile* второго рода невозможен, тогда как первый основной принцип выражал невозможность *perpetuum mobile* первого рода, т. е. аппарата, творящего энергию»<sup>47</sup>.*

Предложение формулировать второе начало термодинамики как «вечный двигатель второго рода невозможен» было высказано Оствальдом в его лекциях по натурфилософии в 1901 г.

Свою теорию движущей силы теплоты Томсон развивает на двух положениях:

1. Положение Джоуля: «Во всех случаях, когда равные количества механической работы получаются каким бы то ни было способом исключительно за счет теплоты, или бывают израсходованы исключительно на получение тепловых действий, всегда теряются или приобретаются равные количества теплоты».

2. Положение Карно—Клаузиуса: «Если какая-либо машина устроена таким образом, что при работе ее в противоположном направлении

<sup>47</sup> Оствальд В. Лекции о натурфилософии. Спб., 1909, с. 190—191.

*все механические и физические процессы в любой части ее движений превращаются в противоположные, то она производит ровно столько механической работы, сколько могла бы произвести за счет заданного количества тепла любая термодинамическая машина с теми же самыми температурами источника тепла и холодильника» [9, с. 164].*

Последнее положение, как мы видели, Томсон положил в основу своего доказательства невозможности вечного двигателя второго рода.

Указывая на связь своего положения с принципом Клаузиуса, В. Томсон, однако, не доказывает их эквивалентности. Он только подчеркивает, что они не являются независимыми друг от друга. Позже было показано, что принцип Клаузиуса и положение Карно — Томсона о невозможности *perpetuum mobile* второго рода полностью эквивалентны, так как могут быть получены один из другого. Это доказательство можно найти в любом курсе термодинамики<sup>48</sup>.

Таким образом, мы видим, что Томсон в «Динамической теории теплоты» за два года, прошедшие со времени опубликования «Доклада о теории Карно», ушел далеко вперед как в разработке и физическом осмыслении теоретических основ термодинамики, так и в применении вновь открытых законов к исследованию конкретных физических явлений. Последнему вопросу он посвятил третью часть «Динамической теории теплоты». Указывая на общность полученных им соотношений, Томсон отмечает, что они применимы к исследованию физических свойств веществ и к самым разнообразным явлениям, сопровождающим превращение теплоты в работу, и наоборот. Он также указывает, что плодотворность термодинамического исследования свойств вещества обнаружилась уже в первых исследованиях Клаузиуса и Ранкина, которые таким путем нашли важные закономерности в процессах агрегатного превращения вещества.

В «Динамической теории теплоты» мы впервые встретились с термином «термодинамика», который, как видно из вышеизложенного, Томсон употреблял в смысле науки о движущей силе теплоты<sup>49</sup>.

Если сопоставить рассмотренные первые основополагающие работы Клаузиуса и В. Томсона, то можно отметить следующее: оба названных физика подошли почти одновременно к вопросу согласования теории Карно о движущей силе теплоты с принципом эквивалентности теплоты и работы с различных точек зрения. Клаузиус положил в основу своей теории экспериментальный факт, известный до него: теплота не может сама собой переходить от тела с высокой температурой к телу, температура которого ниже.

Связав указанный факт с принципом эквивалентности, отбросив ту часть теории Карно, которая непосредственно была связана

<sup>48</sup> См.: Кричевский П. Р. Понятия и методы термодинамики. М., 1962, с. 158—163.

<sup>49</sup> θερμη — теплота, жар, δυναμις — сила.

с теорией теплорода, немецкий физик сформулировал два начала механической теории тепла, которые затем и применил к анализу некоторых физических явлений, происходящих в газах и парах. При этом основную роль играл метод, основанный на применении бесконечно малых квазистатических циклов Карно. В рассматриваемой работе Клаузиуса еще не получила должного развития математическая сторона вопроса, связанная со вторым началом.

В. Томсон обосновал свою динамическую теорию тепла принципом эквивалентности, так же как и Клаузиус. Однако в отличие от последнего вместо «тепловой аксиомы» он исходит непосредственно из принципа Карно об условии получения работы за счет теплоты. Это условие он формулирует как принцип невозможности вечного двигателя второго рода. Следовательно, и у Томсона в основе лежит опытный факт, теоретически осмысленный по-новому после крушения теории теплорода. Надо сказать, что теоретическая (в том числе и математическая) сторона основ термодинамики у Томсона получила большее развитие, чем у Клаузиуса. Может быть, этим объясняется в какой-то мере то, что в последующие годы Томсон больше не возвращался к теоретическим основам термодинамики (полагая, может быть, что основное здесь им уже выполнено), а занимался главным образом ее применением к исследованию физических свойств вещества.

Клаузиус же, продолжая свои исследования основ термодинамики в течение многих лет, получил выдающиеся результаты, которые вскоре во многом перекрыли то, что было сделано в этой части Томсоном. Поэтому дальнейшее развитие теоретических основ термодинамики связано главным образом с именем Клаузиуса.

Таким образом, мы видим, что термодинамика как наука возникла из чисто практической задачи и своей первоначальной целью ставила изучение закономерностей, управляющих взаимопревращением теплоты и механической работы.

В. Томсон и Клаузиус обосновали термодинамику двумя опытными законами (началами), каждый из которых представлял собой итог длительной эволюции взглядов на природу теплоты и теоретического осмысливания многочисленных опытных фактов. Дальнейшее развитие термодинамики пошло как по пути теоретической разработки ее начал, так и по пути расширения ее практических приложений.

## ГЛАВА VII. РАЗВИТИЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ ВО ВТОРОЙ ПОЛОВИНЕ XIX В.

### § 17. Дальнейшее развитие идей Клаузиуса

#### Развитие идей и принципов термодинамики в трудах Клаузиуса. Введение понятия энтропии

После публикации первой работы Клаузиус приступает к многолетним систематическим исследованиям над дальнейшим разви-



тием своих идей в области термодинамики. Он занимается не только принципиальными основами новой науки, но и показывает плодотворность термодинамического метода в применении к конкретным задачам. Ряд работ Клаузиус посвящает чисто техническим приложениям термодинамики, в частности теории тепловых машин, а также разрабатывает термодинамическую теорию термоэлектричества.

Как Клаузиус, так и В. Томсон уже в первых своих работах показали достаточную общность термодинамических начал. Клаузиус же убедительно показал и большую плодотворность развитого им на основе идей Карно метода круговых процессов. Таким образом, уже основоположники термодинамики убедились в том, что возможности термодинамического метода выходят за рамки проблемы взаимосвязи теплоты и работы.

В период 1850—1853 гг. Клаузиус опубликовал несколько исследований, в которых на основе принципа эквивалентности и тепловой аксиомы решает ряд практических задач. Представляет интерес его «Заметка о влиянии давления на замерзание жидкостей» [68, S. 91—95], опубликованная вскоре после первого труда, о которой упоминалось в связи с исследованием Джемса Томсона. Как мы помним, последний, применив цикл Карно к системе вода—лед, нашел, что при возрастании давления на одну атмосферу точка замерзания воды должна понижаться на  $0,0075^{\circ}\text{C}$ . В. Томсон экспериментально подтвердил вывод своего брата.

В указанной заметке Клаузиус отмечает, что поскольку явление, открытое английским ученым, представляет большой теоретический и практический интерес, то он ставит своей задачей «в немногих словах показать, в каком отношении находится это открытие к видоизмененной теории Карно» [68, S. 92].

В примечании он указывает (помня, по-видимому, недавний спор о приоритете между Майером и Джоулем), что публикация этой статьи не ставит своей целью оспаривание приоритета:

*«Едва ли стоит отмечать, что я отнюдь не думаю оспаривать приоритет Дж. Томсона в том остроумном применении теоремы Карно, которое он нашел»* [68, S. 92].

Задача работы — показать, что открытие Дж. Томсона логически следует из полученного Клаузиусом общего уравнения, связывающего скрытую теплоту, температуру и давление, а именно из уравнения

$$r = A(a+t)(s - \sigma) \frac{dp}{dt}.$$

В 1851 г. Клаузиус публикует исследование, в котором рассматривает вопрос о связи между скрытой теплотой парообразования и упругостью пара. В этой работе впервые в термодинамических соотношениях вместо суммы  $a+t$  появляется символ  $T$ , обозначающий абсолютную температуру. Как мы видели, В. Томсон, первым введя понятие абсолютной температуры в учение о

теплоте, в ранних своих работах по термодинамике не употреблял ее в уравнениях. Клаузиус же по этому поводу писал:

*«Так как во всех формулах фигурирует сумма  $\alpha+t$ , причем  $\alpha+t$  есть температура пара, отсчитываемая от  $-273^\circ\text{C}$ , то введем для нее более простое обозначение  $T$ » [68, S. 124].*

Уже в этой работе уравнение Клапейрона — Клаузиуса Клаузиус впервые записывает в виде

$$AT \frac{dp}{dT} = \frac{\beta}{s - \sigma}.$$

Несколько позже, в другой работе, о которой сейчас пойдет речь, Клаузиус вновь отмечает, что *«поскольку  $a$  рассматривается как абсолютный нуль температур, то  $T = a + t$  естественно называть абсолютной температурой»* [68, S. 154].

Работа, откуда приведена эта цитата, называлась «Об измененной форме второго начала механической теории теплоты» и была опубликована в 1854 г. Она знаменовала собой принципиально новый этап в развитии второго начала термодинамики, поскольку здесь Клаузиусом был введен ряд новых понятий, которые спустя несколько лет привели его к открытию энтропии.

Он отмечает, что данное в первой работе выражение нового принципа о теплоте является неполным. Его необходимо уточнить и дать развернутую формулировку, а также облечь в математическую форму.

Несколько раньше Клаузиус показал, что теорему Карно о независимости отношения между теплотой, превращенной в работу, и теплотой, перешедшей от одного тела к другому, можно математически записать в виде соотношения

$$Q_1/Q_2 = \Phi(T_1, T_2),$$

где  $\Phi(T_1, T_2)$  обозначает функцию обеих температур, не зависящую от природы изменяющегося тела.

Последнее обстоятельство оказалось весьма важным с точки зрения поисков вида этой функции, *«ибо, как только форма этой функции найдена для какого-нибудь тела, она может рассматриваться как имеющая всеобщее значение»* [9, с. 136].

Рассматривая цикл Карно с идеальным газом, он находит, что отношение  $Q_1/Q_2$  равно отношению абсолютных температур нагревателя и холодильника, т. е.

$$Q_1/Q_2 = T_1/T_2,$$

откуда  $\Phi(T_1, T_2) = T_1/T_2$ .

Приведенное отношение Клаузиус записывает в виде

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Делая затем различие между *«поглощаемой и выделяемой теплотой»*, а именно приписывая первой знак «плюс», а второй —

«минус», он окончательно приводит предыдущее уравнение к виду

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (\text{VII.1})$$

Отметим, что отношение  $Q/T$  в дальнейшем получило наименование приведенной теплоты. Следовательно, доказанное Клаузиусом положение можно было сформулировать так: *в квазистатическом цикле Карно сумма приведенных теплот равна нулю.*

До сих пор Клаузиус ограничивался только «простым круговым процессом». Так он называл такие круговые процессы, «у которых поглощение положительных или отрицательных количеств теплоты происходило лишь при двух температурах».

Теперь он делает следующий шаг и рассматривает «также и такие круговые процессы, при которых поглощение положительных или отрицательных количеств теплоты происходит при более чем двух значениях температуры» [9, с. 138].

Для этой цели он вводит более сложные круговые процессы, обобщающие цикл Карно, и показывает, что в случае трех температур поглощения уравнение приведенных теплот будет иметь вид

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0. \quad (\text{VII.2})$$

Для любого числа источников теплоты Клаузиус показывает, что должно иметь место равенство

$$\sum Q/T = 0. \quad (\text{VII.3})$$

Таким образом, уже в первых своих термодинамических работах Клаузиус сделал весьма важное открытие: он показал, что в результате завершения квазистатического цикла в источнике работы и источнике теплоты происходят определенные изменения. При этом между указанными изменениями должны быть общие связи, выражением которых служит, с одной стороны, принцип эквивалентности теплоты и работы, а с другой — теорема о сумме приведенных теплот.

Последнюю теорему Клаузиус обобщает далее. Рассматривая произвольный круговой процесс состоящим из бесконечно большого числа циклов Карно, он приходит к выводу, что в этом случае должно иметь место равенство

$$\int \frac{dQ}{T} = 0, \quad (\text{VII.4})$$

по поводу которого он замечает:

«Для всех обратимых процессов в качестве математического выражения второго начала механической теории теплоты будет уравнение  $\int (dQ/T) = 0$ » [68, с. 147].

Клаузиус следующим образом выражает содержание выведенного им уравнения:

«Если в некотором обратимом круговом процессе мы разделим каждый поглощаемый изменяющимся телом (положительный или отрицательный) элемент количества теплоты на абсолютную температуру поглощения и полученное таким образом дифференциальное выражение проинтегрируем для всего кругового процесса, то значение интеграла будет равняться нулю» [9, с. 142].

Клаузиус поясняет далее, зачем возникла необходимость обобщить уравнение (VII. 1).

«При выводе этого уравнения за основу был принят слишком простой процесс, при котором имеются лишь два тела, теряющие или приобретающие теплоту; тем самым молча допускалось, что теплота, превращенная в работу, получается от одного из тех самых двух тел, между которыми происходит тепловой обмен. Но так как этим путем делается определенное допущение о температуре тепла, превращенного в работу, то тем самым затеняется влияние, оказываемое изменением этой температуры на отношении между обоими количествами тепла, а потому, следовательно, и положение в приведенной выше форме является неполным» [68, S. 150].

Возвращаясь много лет спустя в своей «Механической теории теплоты» к истории уравнения  $\int (dQ/T) = 0$ , Клаузиус указывает, что в некоторых руководствах по термодинамике это уравнение называют уравнением Карно, желая как бы этим подчеркнуть, что ничего принципиально нового в учение Карно Клаузиус не внес. По этому поводу Клаузиус справедливо пишет:

«Можно, однако, с уверенностью принять, что эти авторы незнакомы с произведением Карно... ибо из него видно, что Карно не устанавливал этого уравнения, да и по своим взглядам на теплоту установить не мог. Так как он считал теплоту веществом, раз навсегда данное количество которого не может ни возрасти, ни убавиться, то он должен был допустить, как он это и высказал вполне определенно... что отдаваемые изменяющимся телом во время кругового процесса количества теплоты так же велики, как и получаемые. Поэтому он мог установить для кругового процесса только уравнение

$$\int dQ = 0,$$

которое несовместимо с уравнением

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Авторы, которые жили в эпоху, не столь отдаленную от того времени, когда работал Карно, и были более знакомы с его воззрениями, полностью признавали это. Так, например, Вэрде, который считается наиболее сведущим и компетентным автором в этой области и, как француз, наверное, далек от желания умалять заслуги Карно, высказывается следующим образом относительно уравнения  $\int (dQ/T) = 0$  в своей «*Theorie mecanique de la chaleur*», т. 1, р. 187: «Уравнение  $\int (dQ/T) = 0$  является наиболее общим выражением принципа Карно в случае обратимого процесса. Его можно было бы по справедливости назвать уравнением Клаузиуса, так как Клаузиус вывел его из принципа Карно с помощью соображений, которые отнюдь не были очевидными» [9, с. 142—143].

В. Томсон, Ранкин и другие авторы также указывали на принципиальное различие теорий Карно и Клаузиуса. Совершенно бесспорно, что уравнение Клаузиуса не могло содержаться в теории Карно, ибо с точки зрения теории теплорода единственно вер-

ным утверждением было равенство  $\int dQ=0$ , т. е. сохранение полного количества теплоты, участвующей в процессе.

В. Томсон в «Динамической теории теплоты» пишет:

*«...заслуга первого обоснования этого положения на правильных принципах принадлежит целиком Клаузиусу» [85, в. I, р. 178].*

Аналогично высказывается и Ранкин:

*«Карно первый отстаивал закон, что отношение максимума механического эффекта ко всей теплоте, затраченной в расширительной машине, является функцией только двух температур... и не зависит от природы действующего вещества... Заслуга сочетания закона Карно, как его обычно называют, с законом превращения теплоты и силы принадлежит Клаузиусу и проф. В. Томсону»<sup>50</sup>.*

Вернемся, однако, к работе Клаузиуса. Клаузиус дает измененную форму второго начала, называя его принципом эквивалентности превращений. Этот принцип позволил ему глубже проанализировать физическое содержание закона и явился важным шагом на пути к распространению второго начала на необратимые процессы.

Клаузиус отмечает, что при рассмотрении простого кругового процесса одновременно происходят два процесса: превращение некоторого количества теплоты в работу (или наоборот) и одновременный переход тепла от более нагретого тела к менее нагретому (или наоборот). Между этими двумя процессами существует определенная связь, которая не зависит от природы тела, совершающего круговой процесс. Называя эти процессы превращениями, Клаузиус говорит, что «второе начало должно выражать отношение между этими двумя превращениями».

Далее он доказывает, что оба превращения

*«...следует рассматривать как явления одинаковой природы»; такие два превращения, которые могут замещать друг друга, он называет эквивалентными превращениями. При этом необходимо иметь в виду, что оба превращения протекают в противоположных направлениях.*

Для математического описания принципа эквивалентности Клаузиус вводит понятие «эквивалента». В качестве такового он рассматривает произведение  $Q=F(T)$ , поскольку «ясно, что эквивалент превращения из работы в теплоту должен быть пропорционален количеству полученной теплоты и, кроме того, может зависеть еще только от его температуры» [9, с. 149].

Аналогично,  $QF(T_1, T_2)$  будет являться эквивалентом превращения количества теплоты  $Q$  из теплоты в работу.

Точно так же эквивалентом перехода некоторого количества теплоты от нагревателя с температурой  $T_1$  к холодильнику, температура которого  $T_2$ , будет  $QF(T_1, T_2)$ .

Что касается вида функции  $F(T_1, T_2)$ , то Клаузиус показывает, что она может быть представлена как

$$F(T, T') = f(T') - f(T).$$

Поскольку функция  $f(T)$  относится ко второму роду превра-

<sup>50</sup> Edinburgh Transactions, 1853, XX, p. 205.

щений, т. е. к переходу тепла от тела с температурой  $T_1$  к телу с температурой  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ), и так как эти температуры произвольны, то доказанное равенство сводит эту функцию к функции от одной температуры, относящейся к первому роду превращений. Последнюю он обозначает через  $\tau$  и «по причинам, которые выяснятся позднее», связывает ее с  $f(\tau)$  соотношением

$$f(T) = 1/\tau.$$

Тогда

$$F(T, T') = \frac{1}{\tau'} - \frac{1}{\tau}.$$

На основании этого он дает следующую формулировку второго начала, которое в данном случае называет принципом эквивалентности превращений:

*«Если мы назовем эквивалентными два превращения, которые могут замещать друг друга, не требуя для этого никакого другого длительного изменения, то возникновение из работы количества теплоты, имеющего температуру  $T$ , обладает эквивалентом  $Q/\tau$ , а переход количества теплоты  $Q$  от температуры  $T_1$  к температуре  $T_2$  имеет эквивалент  $Q\left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1}\right)$ , где  $\tau$  есть некоторая функция температуры, независимая от рода процесса, с помощью которого совершаются превращения» [9, с. 151].*

Далее, рассматривая произвольный круговой процесс, в котором происходят превращения обоих родов, Клаузиус показывает, что сумма всех превращений будет равна

$$N = \sum (Q/\tau).$$

Если же температура в течение процесса изменяется, то вместо этого равенства будет иметь место равенство

$$N = - \int \frac{dQ}{\tau},$$

которое, как доказывает Клаузиус, в случае обратимого кругового процесса превращается в  $N=0$ .

Поскольку температурная функция, как показывает Клаузиус, есть не что иное, как абсолютная температура, то он вновь приходит к найденному ранее математическому выражению второго начала для обратимых процессов в виде равенства

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Таким образом, мы видим, что в принципе эквивалентности превращений была заложена глубокая мысль: наряду с количественной оценкой процесса превращения теплоты в работу и наоборот, выражаемой принципом эквивалентности теплоты и работы, найти выражение для качественной оценки этого превращения. Таким выражением и явился найденный Клаузиусом эквива-

лент превращений, получивший свое наиболее общее выражение (для обратимых процессов) в виде равенства (VII.1).

По сути дела, уже во второй своей основной работе, посвященной второму началу, Клаузиус пользовался понятием энтропии, не употребляя еще этого термина. Впервые понятие энтропии, ее определение и основные свойства были рассмотрены Клаузиусом в фундаментальном исследовании «О различных, удобных для применения, формах второго начала механической теории теплоты» [69, S. 1—44], опубликованной в 1865 г.

Между 1854 и 1865 гг. Клаузиус публикует ряд работ, в которых рассматриваются некоторые вопросы, как теоретические, так и прикладные, непосредственно примыкающие к двум началам термодинамики.

Отметим некоторые из этих работ. В 1856 г. появляется работа «Применение механической теории теплоты к паровым машинам» [68, S. 161], в которой рассматриваются термодинамические условия повышения к. п. д. машины.

27 января 1862 г. в Цюрихском обществе естествоиспытателей Клаузиус прочел доклад «О применении принципа эквивалентности превращений ко внутренней работе» [68, S. 242—279], где впервые рассмотрел условие  $\int (dQ/T) < 0$ , выражающее второе начало для необратимых процессов.

В 1863 г. им была опубликована работа «Об одном основном положении механической теории тепла» [68, S. 297—321], в которой рассмотрены некоторые возражения против его тепловой аксиомы. Подобного рода возражения (о них речь впереди) к этому времени стали появляться в большом количестве.

Следует также отметить, что в 1864 г. вышел первый том собрания термодинамических работ Клаузиуса, написанных в разные годы начиная с 1850 г. с его комментариями и дополнениями» [68]. Второй том, в который вошли главным образом исследования, посвященные применению первого и второго начал термодинамики к термоэлектрическим явлениям (и вообще к теории электричества), был издан в 1867 г. [69].

Рассмотрим содержание работы «О различных, удобных для применения, формах второго начала механической теории теплоты».

Второе начало термодинамики здесь претерпевает дальнейшую эволюцию и приобретает ту формулировку и то математическое выражение, которые вошли с тех пор во все учебники термодинамики. От тепловой аксиомы, выражающей опытный факт — невозможность самопроизвольного перехода тепла от холодного тела к горячему (1850), к принципу эквивалентности превращений (1854) и от него к принципу существования и возрастания энтропии (1865) — таковы основные этапы этой эволюции.

В упоминавшемся выше докладе «О применении принципа эквивалентности превращений к внутренней работе» Клаузиус уже говорит о необходимости расширения содержания второго

начала, в частности о необходимости связать этот закон с некоторой характерной физической величиной, подобно тому как принцип эквивалентности связан с существованием энергии.

В качестве первого шага он представляет изменение внутренней энергии системы в виде суммы двух членов  $dH$  и  $AdI$ , т. е.  $dU = dH + AdI$ , называя  $dH$  — дисгрегацией тела (системы). При изменении агрегатного состояния дисгрегация всегда возрастает; поскольку ее величина характеризуется взаимным расположением частиц. Мерой возрастания дисгрегации является некоторое эквивалентное превращение работы в теплоту.

Переходя к общим вопросам теории теплоты, Клаузиус отмечает, что она может быть развита на основе двух положений — первом и втором началах термодинамики. Математическим выражением первого начала будет уравнение

$$dQ = dU + AdW,$$

а второе начало в общем случае должно выразиться неравенством

$$\int \frac{dQ}{S} \leq 0.$$

Далее Клаузиус отмечает, что в случае обратимых процессов по своему смыслу стоящее под интегралом отношение  $dQ/T$  должно быть функцией состояния тела, т. е. не зависеть от пути перехода системы из начального в некоторое конечное состояние. Обозначая дифференциал этого отношения через  $dS$ , так что  $dS = dQ/T$ , Клаузиус получает, что

$$S = S_0 + \int \frac{dQ}{T}. \quad (\text{VII.5})$$

Далее Клаузиус показывает, что функция состояния  $S$  связана с дисгрегацией, и эта связь такова, что в конечном счете вновь получается соотношение (VII.5). Отсюда он приходит к заключению, что функцией, характеризующей ту часть теплоты, которая способна превращаться в полезную работу, будет не дисгрегация, а  $S$ . Именно  $S$  будет являться той характерной функцией, которая имеет ко второму началу такое же отношение, как энергия  $U$  — к первому началу.

Вследствие важности функции состояния  $S$  Клаузиус предлагает дать ей соответствующее наименование:

*«Если искать для  $S$  характерное наименование, то подобно тому, как мы говорили о величине  $U$ , связывая ее с тепло- и работосодержанием, можно говорить и о величине  $S$ , связывая ее с превращением теплоты в работу.*

*Учитывая всю важность величины  $S$  для естествознания, необходимо придумать и соответствующее наименование для нее» [69, S. 34].*

Клаузиус предлагает назвать  $S$  энтропией тела, исходя из греческого слова  $\epsilon\nu\tau\rho\omicron\mu\alpha$ , что в переводе означает «превращение». Свой выбор этого термина он обосновывает следующим образом:

*«Слово «энтропия» я намеренно подобрал ближе к слову «энергия», так как обе соответствующие этим выражениям величины настолько близки по*



своему смыслу, что они, по моему мнению, требуют однородного обозначения» [69, S. 34].

«Таким образом,— говорит Клаузиус,— состояние тела, независимо от способа, каким оно приходит в данное состояние, определяется... энергией и энтропией» [69, S. 34—35].

Клаузиус показывает, что в случае идеального газа изменение энергии равно

$$U - U_0 = c_V (T - T_0)$$

и соответственно изменение энтропии будет

$$S - S_0 = c_V \log (T/T_0) + AR \log (V/V_0).$$

В заключительных параграфах своей работы Клаузиус развивает теорию необратимых процессов и распространяет энтропию на этот случай.

Именно в этой части он дает расширенную трактовку принципа эквивалентности превращений и приводит к тем заключениям, которые он ранее не решался опубликовать. Анализируя некомпенсированные превращения, для которых имеет место выражение

$$N = - \int \frac{dQ}{T}.$$

Клаузиус показывает, что в случае необратимых процессов последнее соотношение можно представить в виде суммы

$$N = - \int \frac{dQ}{T} + \int_r \frac{dQ}{T}.$$

в которой первый член относится к необратимому процессу, а второй — к обратимому. Тогда получается, что

$$N = - \int \frac{dQ}{T} + S - S_0.$$

Следовательно, если какой-либо круговой процесс совершается обратимым путем, то сумма всех превращений в нем должна быть равна нулю. В случае же необратимых процессов появляется член, выражающий некомпенсированное превращение, переводящее тело из некоторого начального в некоторое конечное состояние.

Последняя формула и выражает собой расширенный принцип эквивалентности превращений, а по существу — второе начало термодинамики применительно к необратимым процессам.

Клаузиус следующим образом характеризует свой закон:

«Второе начало в том виде, какой я ему придал, гласит, что все совершающиеся в природе превращения в определенном направлении, которые я принял в качестве положительного, могут происходить сами собой, т. е. без компенсации, но в обратном, т. е. отрицательном, направлении они могут происходить только при условии, если одновременно происходят компенсирующие превращения.

Применение этого начала ко Вселенной приводит к заключению, на которое впервые указал В. Томсон. В самом деле, при всех происходящих во Вселенной превращениях превращение в одном определенном направлении постоянно преобладает над превращениями в противоположном направлении.

Таким образом, общее состояние Вселенной должно все больше и больше изменяться в первом направлении, и, следовательно, это состояние должно непрерывно приближаться к некоторому предельному состоянию» [69, S. 42].

«Как охарактеризовать это предельное состояние наиболее простым и ясным способом?» — ставит вопрос Клаузиус.

Ответ на этот вопрос он получает, рассматривая протекание различных процессов во Вселенной на основе расширенного принципа эквивалентности превращений. Он подчеркивает, что протекание необратимых процессов неизбежно связано с возрастанием энтропии во Вселенной, и таким образом, необратимые процессы всегда стремятся привести состояние системы к некоторому предельному состоянию, которое характеризуется максимальным значением энтропии.

Молчаливо подразумевая применимость обоих начал ко Вселенной в целом, Клаузиус заканчивает свое исследование, как он говорит, наиболее простыми формулировками первого и второго начал термодинамики: «1) энергия мира постоянна, 2) энтропия мира стремится к максимуму» [69, S. 44].

Таким образом, та мысль, которая была еще только намечена Томсоном в его заметке «О проявляющейся в природе общей тенденции к рассеиванию механической энергии», спустя 12 лет получила завершение у Клаузиуса.

Так возникла и вошла в науку пресловутая «проблема тепловой смерти Вселенной», доставившая немало хлопот как физикам, так и философам, бывшая предметом многочисленных дискуссий, отголоски которых дошли до наших дней.

Круг вопросов, связанных с этой проблемой, будет рассмотрен ниже.

Отметим некоторые моменты, связанные с введением Клаузиусом в термодинамику фундаментального понятия энтропии как новой функции состояния<sup>51</sup>.

Понятие энтропии было введено им из рассмотрения квазистатических циклов. Ее существование было доказано Клаузиусом для обратимых процессов и выражало в наиболее общей форме второе начало термодинамики для обратимых квазистатических процессов.

В рассмотренной работе Клаузиус еще только устанавливает связь понятия энтропии с понятием обратимости или необратимости. Энтропия как критерий обратимости или необратимости здесь еще не выступает.

Клаузиус представлял, по-видимому, что применение понятия энтропии в термодинамической практике предполагает возможность вычисления ее изменения. Последнее можно осуществить только при квазистатическом переходе системы из начального в конечное состояние.

---

<sup>51</sup> Подробный анализ понятия энтропии и ее роль в науке и технике см. в кн.: Шамбадаль П. Развитие и приложения понятия энтропии. М., 1967.

## Распространение второго начала на необратимые процессы

Рассуждение Клаузиуса о распространении принципа существования и возрастания энтропии на необратимые процессы не было воспринято современниками как убедительное. Даже такой крупнейший теоретик, как Кирхгоф, признавая факт существования энтропии в случае обратимых квазистатических процессов, до конца своей жизни не соглашался с распространением энтропийного принципа на необратимые процессы.

По этому поводу отметим следующее. В 1879 г. молодой Макс Планк, только что начавший свою научную карьеру, представил к защите докторскую диссертацию «О втором начале механической теории теплоты»<sup>52</sup>, основное содержание которой сводилось к доказательству применимости понятия энтропии к необратимым процессам. О том, как была воспринята эта диссертация, Планк много лет спустя рассказал в автобиографии:

*«Впечатление, произведенное этим трудом на тогдашнюю физическую общественность, было равно нулю. Из разговора со своими университетскими преподавателями я точно знал, что они не имеют никакого понятия о его содержании. В качестве диссертации они пропустили его, по-видимому, только потому, что знали меня по прежним работам в физическом практикуме и на математических семинарах. У тех физиков, которым тема была более близка, я тоже не вызвал никакого интереса, не говоря уже об одобрении. Гельмгольц, по-видимому, вообще не читал моей диссертации. Кирхгоф категорически не соглашался с ее содержанием, утверждая, что понятие энтропии, которая может быть измерена, а следовательно, и определена только в обратимых процессах, неприменимо к необратимым процессам»<sup>53</sup>.*

Введя в термодинамический обиход понятия «обратимый» и «необратимый» процессы, Клаузиус не определил их достаточно четко. Это обстоятельство привело к недоразумениям, к неправильноному толкованию как его тепловой аксиомы, так и принципа эквивалентности превращений. Планк в своей «Термодинамике» (первое издание вышло в 1897 г.) писал по этому поводу:

*«Положение — «переход теплоты благодаря теплопроводности есть необратимый процесс» — в точности покрывается основным положением Клаузиуса: «тепло не может самопроизвольно перейти от более холодного тела к более тепловому». Ибо, как Клаузиус неоднократно и подробно разъясняет (это разъяснение им было дано позже.— Я. Г.), это основное положение ни в коем случае не должно просто означать, что тепло непосредственно не переходит от более холодного тела к более тепловому; последнее само собою понятно и следует уже из определения температуры. Настоящий смысл положения Клаузиуса заключается в том, что тепло вообще никаким способом, с помощью какого бы то ни было процесса, не может быть перенесено с более холодного тела на более теплое, без того, чтобы не осталось других изменений («компенсаций»). Только пользуясь этим более широким толкованием положения Клаузиуса, можно, исходя из него, делать заключения относительно каких угодно природных процессов» [47, с. 93].*

Планк следующим образом определяет обратимый и необратимый процессы:

<sup>52</sup> См.: Planck M. Über den Zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. München, 1879.

<sup>53</sup> Планк М. Научная автобиография.— УФН, 1958, т. 64, с. 625.

«Процессы, которые никаким способом нельзя сполна обратить, называются необратимыми, все остальные процессы — обратимыми. Таким образом, из того, что процесс сам по себе не идет в обратном направлении, еще не следует, что он необратим... Существенно, чтобы после окончания процесса нельзя было, применяя какие угодно вспомогательные средства, восстановить повсюду в точности начальное состояние, иначе говоря, чтобы нельзя было вернуть всю природу в то состояние, в котором она находилась к началу процесса» [47, с. 92—93].

Именно такое толкование необратимых процессов и должно считаться наиболее правильным.

Значение второго начала термодинамики также прекрасно изложено Планком:

«Значение второго начала состоит в том, что оно дает необходимый и достаточный критерий для определения обратимости или необратимости каждого происходящего в природе процесса. Так как решение этого вопроса зависит только от того, можно ли каким-либо способом полностью восстановить начальное состояние процесса, то существенны только природа начального и конечного состояний, и совершенно безразлично, как процесс идет в остальном... Второе начало дает для любого происходящего в природе процесса соотношение между теми величинами, которые относятся к исходному состоянию, и теми, которые относятся к конечному состоянию. Очевидно, что при необратимых процессах конечное состояние по какому-то признаку отличается от начального, в то время как при обратимых процессах оба эти состояния равноценны в известном смысле...

Соотношение, которое дается вторым началом, будет, очевидно, выражаться тем проще, чем меньше конечное состояние отличается от начального. С этим связана большая плодотворность применения второго начала к круговым процессам, которые, как бы ни было запутано их течение, все же приводят к конечному состоянию, мало отличному от начального. Ибо система, которая совершает круговой процесс, к концу его оказывается в том же состоянии, что и в начале, так что при сравнении обоих состояний с нею совершенно не надо считаться.

Что касается математической формулировки второго начала, то отличие между конечным и начальными состояниями процесса должно сводиться к неравенству, которое выражает, что некоторая величина в каждый момент зависит от состояния рассматриваемой системы тел, обладает более высоким значением при конечном состоянии, чем при начальном.

Таким образом, второе начало термодинамики говорит, что в природе для каждой системы тел существует величина, обладающая следующим свойством: при всех изменениях, которые затрагивают только эту систему, она или остается постоянной (обратимые процессы), или увеличивается (необратимые процессы). Величина эта, по Клаузиусу, называется энтропией системы» [47, с. 95—96].

Относительно формулировки второго начала — «энтропия Вселенной стремится к максимуму» — Планк замечает:

«Не имеет смысла без дальнейших пояснений говорить об энергии или энтропии мира, ибо такие величины вообще не поддаются точному определению» [47, с. 113].

О возможных границах применения второго начала он замечает:

«Границы применимости второго начала, если таковые вообще существуют, могут лежать только в той области, к которой относится его содержание; иначе говоря, они зависят от объекта наблюдения — природы, но не от наблюдателя — человека» [47, с. 115].

В развитие общих теоретических идей, связанных с введением в термодинамику энтропии, Клаузиус публикует в 1866 г. работу «Об определении энергии и энтропии тел» [69, с. 45], в которой излагает разработанный им метод нахождения дифференциальных соотношений термодинамики, основанный на совместном применении первого и второго начал.

В этой работе математическое выражение двух законов термодинамики получает ту завершённую форму, которой пользуются и в наши дни. Именно первое начало термодинамики записано в форме

$$dQ = dU + dW,$$

а второе — в форме

$$dQ = TdS.$$

По поводу этих уравнений Клаузиус замечает здесь:

*«Первое из этих двух уравнений может быть применимо как к обратимым, так и к необратимым изменениям, в то время как второе справедливо только для обратимых процессов».*

И далее:

*«Для того чтобы оба эти уравнения можно было применять, необходимо предположение о том, что рассматривается только обратимое изменение. В этом случае элемент количества теплоты  $dQ$  у них общий и оба уравнения можно записать в виде*

$$TdS = dU + dW».$$

Особенностям интеграла, определяющего энтропию  $\int T^{-1}dQ$ , Клаузиус посвятил специальное исследование, опубликованное в том же 1866 г.<sup>54</sup>

Итак, к середине 60-х годов XIX в. разработка основ классической термодинамики была завершена. Были сформулированы два начала, обобщившие итог длительного развития учения о теплоте как в части теоретической, так и экспериментальной. Был разработан метод круговых процессов — циклов, позволивший решить ряд практических задач физики тепла. Были намечены некоторые направления дальнейшего исследования основ термодинамики и ее применения к конкретным системам.

Важная особенность рассмотренного периода развития термодинамики состоит в том, что вся теория носила чисто феноменологический характер. Уже это одно обстоятельство говорило о том, что термодинамический метод со временем может стать важным методом исследования свойств систем, поскольку для своего применения он не требовал предварительного знания особенностей внутреннего строения тела. Учитывая практически полное отсутствие в этот период каких-либо конкретных сведений о молекулярном движении и его свойствах, физики — современники Клаузиуса

<sup>54</sup> См.: Über das Integral  $\int T^{-1}dQ$ . Zeitschrift Math. u. Phys., 1866, v. II, S. 455.

высоко оценили это достоинство нового метода исследования, хотя, как мы увидим дальше, второе начало термодинамики далеко не сразу было признано как фундаментальный закон природы.

Вторая особенность рассмотренного периода — в том, что границы применимости второго начала не были выяснены. Как следует из рассмотренных работ основоположников термодинамики, никто из них, по существу, не ставил подобного вопроса. Томсон вообще ничего не говорит по этому поводу, а Клаузиус отмечает, что второе начало в той математической форме, которую он ему придал, может быть использовано для конкретных расчетов лишь в том случае, если рассматриваются обратимые процессы. В случае необратимых процессов второе начало только указывает на направление процесса. Как Томсон, так и Клаузиус считают, что второе начало применимо для любых систем, в том числе и для Вселенной в целом. Отсюда вывод Томсона о стремлении энергии Вселенной к рассеиванию и превращению ее в теплоту и вывод Клаузиуса о стремлении энтропии Вселенной к максимуму. В своей совокупности оба вывода получили название гипотезы Томсона — Клаузиуса о «тепловой смерти Вселенной».

### Исследования В. Ранкина

Выше неоднократно упоминалось имя Вильяма Макуорна Ранкина, талантливого шотландского физика и инженера<sup>55</sup>. Заслуги его в начальный период развития термодинамики, приведшие к установлению второго начала, отмечались как Клаузиусом и В. Томсоном, так и другими учеными, авторами термодинамических сочинений.

Ранкин является автором первого руководства по технической термодинамике<sup>56</sup>, выдержавшего только в Англии почти два десятка изданий и переведенного на многие европейские языки. Термодинамика обязана ему также введением в обиход ряда терминов, которые широко применяются в физической литературе («потенциальная энергия», «адиабатический процесс», «адиабата», «изотермический процесс» и др.).

Научные интересы Ранкина в области теории теплоты сосредоточивались как в области молекулярно-кинетических представлений, так и в области феноменологии. Одним из первых он понял значение атомистики для обоснования тепловых законов. Именно на этом пути он почти одновременно с Томсоном и Клаузиусом пришел к основной идее второго начала термодинамики и к некоторым результатам, полученным Клаузиусом в его первой работе.

Таким образом, Ранкин в отличие от общепризнанных основоположников второго начала пришел к этому закону не путем пересмотра идей Карно, а исходя из определенных гипотез о молеку-

<sup>55</sup> Научную биографию Ранкина см. в кн.: Henderson James B. Macquorn Rankine. Glasgow, 1932.

<sup>56</sup> См.: Rankine W. A manual of the steam engine and other prime movers, 1859 (17<sup>th</sup> ed. London, 1908).

лярной структуре тел. В отличие от тех ученых, которые спустя полтора десятка лет на основе молекулярно-кинетической теории и законов механики пытались дать чисто механическое обоснование второго начала и получить его аналитическое выражение, Ранкин использует свою гипотезу для обоснования уже известных закономерностей в области тепловых явлений, а также получает ряд новых следствий, одним из которых было положение, эквивалентное по своему смыслу второму началу.

Надо сказать, что «энергетики» искажали роль Ранкина в развитии термодинамики. В частности, Гельм в книге «Энергетика в ее историческом развитии»<sup>57</sup> считает Ранкина одним из основоположников «энергетики» и посвящает ему специальную главу.

С другой стороны, Мах в своей книге «Принципы учения о теплоте в их историко-критическом развитии»<sup>58</sup> уделяет Ранкину всего лишь несколько строк, ограничиваясь выводом, что «его работы не имели такого принципиального значения, как исследования двух других ученых» (имеются в виду Клаузиус и В. Томсон.— Я. Г.).

Конечно, по значимости работы Ранкина уступают работам Клаузиуса и В. Томсона, но в истории термодинамики он, безусловно, оставил заметный след. Об этом говорил и сам Клаузиус, об этом писали и авторы фундаментальных трудов Вердэ и Рюльман.

Отметим некоторые результаты Ранкина, полученные в период становления второго начала, которые он сам считал наиболее важными. Эти результаты Ранкин перечисляет в небольшой заметке «О механической теории тепла»<sup>59</sup>, написанной в форме письма издателем «Philosophical Magazine».

Вскоре после публикации первой работы Клаузиуса в «Poggendorff's Annalen» с ней познакомился Ранкин. К этому времени он уже достаточно далеко ушел в разработке своей вихревой теории и, как следствие ее, получил ряд результатов, по своему физическому смыслу совпадающих с результатами немецкого физика. В связи с этим Ранкин направил издателю «Анналов» Поггендорфу письмо, в котором весьма кратко без промежуточных вычислений говорит о своих результатах. Английский текст этого письма одновременно был им послан в «Philosophical Magazine».

Издатели «Philosophical Magazine» опубликовали английский текст письма Поггендорфу одновременно с переводом мемуара Клаузиуса во втором томе журнала<sup>60</sup>.

Вот что писал Ранкин Поггендорфу:

<sup>57</sup> См.: Helm G. Die Energetik nach ihrer geschichtlichen Entwicklung. Leipzig, 1898.

<sup>58</sup> См.: Mach E. Principien der Wärmelehre, historisch — kritisch entwickelt. Leipzig, 1900.

<sup>59</sup> См.: Philosophical Magazine (4), 1851, v. II, July, N 8, pp. 61—65.

<sup>60</sup> См.: Clausius R. On the Moving Force of Heat and the laws regarding the Nature of Heat itself wick deducible there from Phil. Mag (4), 1851, vol. II, N 8, pp. 1—21; N 9, pp. 102—111.

«Прочтя в Ваших «Анналах физики и химии» за апрель 1850 г. очень важную и интересную статью о движущей силе тепла м-ра Клаузиуса, я хотел бы предложить Вашему вниманию краткое содержание работы, которую я направил в октябре 1849 г. Королевскому обществу в Эдинбурге и прочитал 4 февраля 1850 г. Указанная работа была опубликована в 20-м томе трудов этого общества.

В этой работе среди других результатов я пришел к заключению относительно удельной теплоемкости газов и паров, а также скрытой теплоты парообразования, которое совпадает с результатами Клаузиуса, полученными им на основе принципов и при помощи метода, которые в деталях хотя и отличны от моего метода, но совпадают с ним в существенных пунктах.

Говоря так, я вовсе не желаю уменьшить заслуги Клаузиуса или установить соперничество между ним и мною; напротив, я удовлетворен полученными мною результатами, которые подтвердились таким знаменитым авторитетом»<sup>61</sup>.

Следует отдать справедливость Ранкину, что он никогда не поднимал вопрос о приоритете, а всегда подчеркивал заслуги Клаузиуса. Это видно как из приведенного письма, так и из высказываний самого Клаузиуса на этот счет.

Приведем еще одно высказывание Ранкина из «Руководства по паровым машинам»:

*«Общие уравнения термодинамики, выражающие соотношения между тепловой и механической энергией, независимо и различными методами были получены в 1849 г. профессором Клаузиусом и автором этого труда»<sup>62</sup>.*

Вот некоторые результаты Ранкина.

1. Рассматривая общую теорию взаимопревращения теплоты и работы, он формулирует «наиболее важный принцип», согласно которому при прохождении

*«...единицы веса вещества через ряд изменений температуры и объема таким образом, что в конечном итоге оно вновь возвратится к своим первоначальным температуре и объему, алгебраическая сумма vis viva, затраченная и произведенная соответственно в форме расширения и сжатия или в форме тепла, должна быть равна нулю»<sup>63</sup>.*

Математическое выражение этого положения состоит из трех членов: два первых, зависящих от изменения объема, соответствуют «внешней работе» Клаузиуса. Третий член, характеризующий молекулярное взаимодействие, соответствует «внутренней работе» Клаузиуса.

2. Развивая теорию теплоемкости идеального газа, Ранкин показывает, что  $c_p$  и  $c_v$  зависят «от живой силы атомных атмосфер единицы массы вещества из расчета на один градус». При этом разность  $c_p - c_v$  должна быть одинаковой для всех газов.

3. Весьма интересным результатом, полученным Ранкином также как следствием вихревой теории атомов, было выражение, связывающее равновесное давление насыщающего пара с абсолютной температурой. Это выражение имеет вид

<sup>61</sup> Philosophical Magazine (4), 1851, v. II, p. 61.

<sup>62</sup> Rankine W. A manual of the Steam engine and others prime movers, ed — 17. London, 1908, p. XXXI.

<sup>63</sup> Philosophical Magazine (4), 1851, v. II, p. 63.



$$\log p = \alpha - \frac{\beta}{T} - \frac{\gamma}{T^2}.$$

Здесь  $p$  — давление,  $T$  — абсолютная температура,  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  — константы, определяемые опытным путем для каждой жидкости отдельно.

Нетрудно показать, что выражение Ранкина практически совпадает с уравнением Клапейрона — Клаузиуса, если предположить, что пар подчиняется уравнению состояния идеального газа. Действительно, согласно уравнению Клапейрона — Клаузиуса,

$$T \frac{dp}{dT} = \frac{r}{v_n - v_{ж}}.$$

где  $r$  — удельная теплота парообразования жидкости,  $v_n$  и  $v_{ж}$  — соответственно удельные объемы пара и жидкости. Поскольку  $v_n \gg v_{ж}$ , то, пренебрегая  $v_{ж}$  и полагая, согласно уравнению состояния идеального газа,  $v_n = RT/p$ , можно записать, что

$$T \frac{dp}{dT} = \frac{rp}{RT},$$

или

$$\frac{dp}{p} = \frac{r}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

Интегрируя это уравнение и обозначая  $r/R$  через  $\beta$ , а постоянную интегрирования — через  $\alpha$ , получаем выражение Ранкина без последнего члена. Однако учет последнего члена значительно улучшал соответствие вычисленных значений  $p$  с данными эксперимента. Это обстоятельство особенно подчеркивал Ранкин:

*«Согласие этой формулы с результатами экспериментов было настолько замечательным, что, как только это было получено, я счел своим долгом не откладывая, еще до публикации моих теоретических исследований в трудах Королевского общества в Эдинбурге, сообщить свою формулу издателю Нового философского журнала в Эдинбурге. Соответствующие материалы, включающие подробности вычислений, совместно с графиками, таблицами и сравнениями с экспериментами Реньо я переслал журналу в июне 1849 г.»*<sup>64</sup>

Между прочим, интересно отметить, что двучленная формула

$$\log p = \alpha - \frac{\beta}{T},$$

как указывает Ранкин, была предложена французом Роше еще в 1828 г. «для случая, когда плотность пара меньше плотности жидкости». «Однако, — добавляет он, — я не мог отыскать этот мемуар и, таким образом, не знаю, из каких соображений Роше смог получить эту формулу».

В связи с исследованием процесса парообразования Ранкин пришел к важному выводу, что насыщенный водяной пар должен при расширении частично конденсироваться, а при сжатии переходить в пересыщенное состояние:

<sup>64</sup> Philosophical Magazine (4), 1851, v. II, p. 537.

*«Когда температура данной массы водяного пара повышается и в то же время его упругость поддерживается на максимуме путем сжатия, то вызванная сжатием теплота оказывается больше той, какая была бы нужна для повышения температуры, и тогда избыток тепла отдается на сторону. С другой стороны, когда насыщенный пар расширяется и одновременно поддерживается при температуре насыщения, то тепло, расходуемое на расширение, больше того, какое освобождается благодаря понижению температуры; следовательно, эта потеря тепла должна быть покрыта извне; в противном случае часть пара должна была бы конденсироваться, чтобы дать теплоту, необходимую для расширения остальной части пара»<sup>65</sup>.*

К такому же выводу пришел и Клаузиус в своей первой работе. Указанный вывод имел большое значение для теории паровых машин.

4. Таким образом, уже в первых своих работах Ранкин получает результаты, непосредственно применимые к теории паровых машин. Он показывает, какие видоизменения необходимо ввести в старую теорию Памбура, чтобы согласовать ее с механической теорией тепла.

Ранкин также одновременно с Клаузиусом и В. Томсоном нашел способ оценки к. п. д. паровой машины через температуры нагревателя и холодильника.

## **§ 18. Гипотеза «тепловой смерти Вселенной»**

**Гипотеза Томсона — Клаузиуса о «тепловой смерти Вселенной».**

### **Первые попытки опровержения**

Выше упоминалось о том, что уже в первых своих работах основоположники термодинамики Томсон и Клаузиус распространили действие второго начала на всю Вселенную в целом. В результате они пришли к далеко идущему космологическому выводу об ограниченности времени существования Вселенной и о неизбежности ее «тепловой смерти», т. е. такого состояния Вселенной, когда в ней прекратятся все неравновесные процессы и она придет в состояние термодинамического равновесия.

Этот важный также и в методологическом отношении вывод непосредственно вытекал из общей термодинамической теории, которая носила описательный характер. Глубокого проникновения в сущность и физическое содержание нового закона не было, так же как не было раскрыто в достаточной мере его отношение к закону сохранения и превращения энергии. Не была ясна и качественная сторона понятия теплоты и ее меры — количества теплоты. Именно это обстоятельство в сочетании с общим, в своей основе идеалистическим, направлением мировоззрения Томсона и Клаузиуса и привело их к грубой методологической ошибке, нашедшей свое выражение в гипотезе «тепловой смерти Вселенной».

Представляет поэтому интерес проследить истоки этой гипотезы и ранние попытки доказательства ее несостоятельности.

<sup>65</sup> Edinburgh Transactions, XX, 1853, p. 147.

В 1852 г. В. Томсон опубликовал небольшую статью «О проявляющейся в природе общей тенденции к рассеянию механической энергии» [9, с. 180], в которой впервые была высказана мысль о грядущей «тепловой смерти» Вселенной. Эта статья весьма характерна в отношении общих методологических установок великого английского физика.

Томсон рассматривает различные формы энергии с точки зрения их способности превратиться в теплоту. При этом он обращает внимание на *«замечательные последствия, которые вытекают из положения Карно»*, а именно: если

*«...процесс переноса тепла от одного тела к другому, находящемуся при более низкой температуре, осуществляется какими-либо методами, не удовлетворяющими установленному Карно критерию об идеальной термодинамической машине, то происходит общая потеря механической энергии, которая может быть использована человеком»* [9, с. 255].

Разделяя механическую энергию на статическую и динамическую, он объясняет характер преобразования энергии. При этом он исходит из своей формулировки второго начала: невозможно с помощью неодоушевленного материального деятеля получить от какой-либо массы вещества механическую работу путем охлаждения ее ниже температуры самого холодного из окружающих предметов.

Томсон отмечает, что когда в системе протекает обратимый процесс, то в результате его расточения механической энергии не происходит, так как система возвращается в свое первоначальное состояние и общее количество теплоты в системе остается неизменным. Но

*«...когда теплота получается с помощью необратимого процесса (например, трения), происходит расточение механической энергии и полное возвращение ее к первоначальному состоянию невозможно».*

То же происходит при теплопроводности и лучеиспускании. Сопоставляя эти факты, Томсон приходит к следующим выводам.

«1. В материальном мире существует в настоящее время общая тенденция к расточению механической энергии.

2. Восстановление механической энергии в ее прежнем количестве без рассеяния ее в более чем эквивалентном количестве не может быть осуществлено при помощи каких бы то ни было процессов с неодоушевленными предметами и, вероятно, также никогда не осуществляется при помощи организованной материи, как наделенной растительной жизнью, так и подчиненной воле одушевленного существа.

3. В прошлом, отстоящем на конечный промежуток времени от настоящего момента, Земля находилась и спустя конечный промежуток времени она снова очутится в состоянии, не пригодном для обитания человека; если только в прошлом не были проведены и в будущем не будут предприняты такие меры, которые являются неосуществимыми при наличии законов, регулирующих известные процессы, протекающие ныне в материальном мире» [9, с. 182].

Именно эту статью Томсона имел в виду Клаузиус, когда писал в работе «О различных, удобных для применения, формах второго начала механической теории теплоты», что *«применение второго начала ко Вселенной приводит к заключению, на которое впервые указал Томсон».*

Как мы видели выше, в упомянутой работе сам Клаузиус пришел к такому же заключению, сформулировав его в виде положения: *энтропия Вселенной стремится к максимуму.*

Мысль о том, что Вселенная должна неизбежно приблизиться к некоторому конечному состоянию, что судьба Вселенной, таким образом, predetermined, была отчетливо выражена Клаузиусом в его докладе «О втором основном законе термодинамики» (1879). В этом докладе гипотеза «тепловой смерти» предстала в своей откровенно реакционной, фидеистической сущности. Вывод Томсона и Клаузиуса открыл, по словам О. Д. Хвольсона,

*«...непечатое поле для всякого рода спекуляций, весьма привлекательных, но в то же время мало научных; здесь возникают перед нами вечные вопросы о конечности или бесконечности пространства и количества содержащейся в нем материи»<sup>66</sup>.*

Действительно, гипотеза Томсона — Клаузиуса была почти сразу взята на вооружение многими представителями идеалистической философии, откровенными фидеистами, а также рядом физиков, стоящих на позициях идеализма. Все они в этой гипотезе увидели прекрасную возможность «научного» опровержения основных положений материализма и его учения о бесконечности Вселенной, а также «научного» доказательства бытия бога.

Приведем несколько характерных примеров «практического применения» гипотезы «тепловой смерти Вселенной».

В 20-х годах текущего столетия большой популярностью на Западе пользовались книги крупных ученых Д. Джинса и А. Эддингтона. Некоторые из них были переведены также на русский язык. По выражению одного американского философа, для читающей публики в мире говорящих по-английски сказанное Джинсом и Эддингтоном воспринималось как суждения самой науки.

Являясь крупными физиками и астрофизиками, оба названных ученых уделяли большое внимание методологическим проблемам своей науки. Далеко не последнее место в их общенаучных концепциях занимала гипотеза «тепловой смерти Вселенной». Весьма показательна в этом отношении статья Джинса «Физика Вселенной», переведенная на русский язык в 1928 г.<sup>67</sup> В разделе статьи, озаглавленной «Конец Вселенной», Джинс писал:

*«Конечное состояние Вселенной должно быть таким, чтобы энтропия не могла возрасть даже при преобразовании атомов в излучение... Конец этого пути легче установить, чем начало. Ясно, что атомы, уничтожение которых дает свет и тепло, не могли все время существовать как атомы; они должны были когда-нибудь возникнуть. Когда-то должно было произойти событие или ряд событий или постоянный процесс возникновения материи».*

При подобного рода процессах, согласно Джинсу, законы сохранения массы и энергии не имеют места и они *исчезают из физики*, поэтому ни о каком круговороте энергии не может быть и речи.

<sup>66</sup> Хвольсон О. Д. Основные положения термодинамики.— В сб.: Новые идеи в физике, 1913, № 6, с. 61.

<sup>67</sup> См.: Научное слово, 1928, № 2.

«Таким образом,— говорит Джинс,— вечное движение можно окончательно изгнать из науки, если предположить, что рано или поздно каждый атом водорода превратится в излучение».

Согласно Джинсу,

«...существование циклической Вселенной противоречит второму началу термодинамики. Мир, который не находится в состоянии максимума энтропии, с неизбежностью движется в сторону роста энтропии, и поэтому не может быть циклическим. Тот же, который достиг этого состояния, с макроскопической точки зрения является мертвым».

И вот вывод, к которому приходит Джинс:

«Машина Вселенной постоянно ломается, трескается и разрушается, реконструкция ее невозможна. Второй закон термодинамики заставляет Вселенную двигаться все время в одном направлении, по дороге, которая приводит к смерти и уничтожению».

С этим выводом Джинса перекликаются и высказывания Эддингтона, который вообще отрицает возможность познания законов развития Вселенной. О том, что гипотеза «тепловой смерти Вселенной» служит откровенно религиозным целям, говорит, например, следующее высказывание папы Пия XII:

«Закон энтропии, открытый Рудольфом Клаузиусом, дал нам уверенность в том... что в замкнутой материальной системе в конце концов... процессы в макроскопическом масштабе когда-то прекратятся. Эта печальная необходимость свидетельствует о существовании Необходимого Существа»<sup>68</sup>.

Откровенной проповеди фидеизма посвящена и книга американского ученого Уайттекера «Начало и конец мира», в которой он, используя гипотезу «тепловой смерти Вселенной», пытается доказать неизбежность конца мира.

Подобных примеров можно привести достаточно много. Все они свидетельствуют о том, что гипотеза Томсона — Клаузиуса служит самым реакционным целям.

Антинаучная сущность этой гипотезы была ясна уже многим ученым, современникам Клаузиуса и Томсона. Уже тогда некоторые из них делали попытки доказать ее несостоятельность, найти такие процессы, которые приводили бы к нарушению теплового равновесия, если бы такое наступило во Вселенной. Одним из первых был Ранкин, который выдвинул гипотезу «реконцентрации энергии»<sup>69</sup>. Согласно этой гипотезе, Вселенная окружена особой эфирной оболочкой, которая обладает свойствами зеркальной поверхности, отражая всю падающую на нее лучистую энергию. В результате отражения эта энергия должна вновь концентрироваться где-то в каких-то центрах Вселенной, вследствие чего температура в этих центрах будет повышаться. Возникшая таким образом разность температур будет нарушать тепловое равновесие.

Другие ученые полагали, что поскольку второе начало термодинамики — факт твердо установленный, то тепловая смерть должна

<sup>68</sup> Цит. по кн.: Лабереин П. Происхождение миров. М., 1957, с. 72.

<sup>69</sup> См.: Rankine W. On the Reconcentration on the mechanical energy of the Universe Phil. Mag. (4), 1852, v. 4, p. 458.

в конце концов наступить, но по мере приближения к роковому концу темпы этого приближения должны замедляться вследствие действия различных факторов, выяснить которые должна в будущем наука.

Первая критика гипотезы «тепловой смерти Вселенной» была дана Ф. Энгельсом в его труде «Диалектика природы». При этом Энгельс не ограничился пассивной критикой проблемы, но и указал путь, идя по которому можно было бы надеяться получить ее решение.

Энгельс указывает, что Клаузиус лишь только поставил и сформулировал те вопросы, которые вытекали из свойства необратимости наблюдаемых макропроцессов, не сделав, по сути дела, попытки разобраться глубоко в их сущности. Поэтому его выводы из второго начала термодинамики нельзя рассматривать как нечто абсолютное.

Критикуя выводы Клаузиуса, Энгельс пишет:

«В каком бы виде ни выступало перед нами второе положение Клаузиуса... во всяком случае, согласно ему, энергия теряется если не количественно, то качественно. *Энтропия не может уменьшаться естественным путем, но зато может создаваться.* Мировые часы должны быть сначала заведены, затем они идут, пока не придут в состояние равновесия, и только чудо может вывести их из этого состояния и снова пустить в ход. Потраченная на завод часов энергия исчезла, по крайней мере в качественном отношении, и может быть восстановлена только путем *толчка извне.* Значит, толчок извне был необходим также и в начале; значит, количество имеющегося во вселенной движения, или энергии, не всегда одинаково; значит, энергия должна быть сотворена; значит, она сотворима; значит, она уничтожима... *Ad absurdum!*»

И дальше:

«Клаузиус — *if so*gest (если я его правильно понимаю) — доказывает, что мир сотворен, следовательно, что материя сотворима, следовательно, что она уничтожима, следовательно, что и сила... сотворима и уничтожима, следовательно, что все учение о «сохранении силы» бессмыслица, следовательно, что и все его выводы из этого учения тоже бессмыслица» [1, с. 249].

Таким образом, мы видим, что Энгельс указывает на тот факт, что гипотеза «тепловой смерти Вселенной» противоречит закону сохранения энергии, если только понимать его широко, принимая, что энергия не уничтожима как количественно, так и качественно. Тогда гипотеза Клаузиуса приводит к выводу о возможности качественного уничтожения энергии.

Как известно, механистическая физика видела в законе сохранения энергии только количественную сторону (именно так понимал закон Гельмгольца). При этом качественная сторона (майеровская трактовка) закона сохранения игнорировалась. Подчеркивая эту мысль, Энгельс писал:

«Неуничтожимость движения надо понимать не только в количественном, но и в качественном смысле. Материя, чисто механи-

ческое перемещение которой хотя и содержит в себе возможность превращения при благоприятных условиях в теплоту, электричество, химическое действие, жизнь, но которая не в состоянии породить из самой себя эти условия, такая материя *потерпела определенный ущерб в своем движении*. Движение, которое потеряло способность превращаться в свойственные ему различные формы, хотя и обладает еще *dynamis* (возможностью — *Ред.*), но не обладает уже *energeia* (действительностью — *Ред.*)» [1, с. 21].

Энгельс, не являясь специалистом-физиком, тем не менее попытался представить себе, исходя из общих диалектических закономерностей развития природы, каково могло бы быть решение проблемы «тепловой смерти Вселенной». Он указывал:

«...вопрос будет окончательно решен лишь в том случае, если будет показано, каким образом излученная в мировое пространство теплота становится снова *используемой*» [1, с. 248].

Энгельс видит решение вопроса в том, что в природе должен существовать вечный круговорот энергии, вследствие чего Вселенная не может прийти в состояние теплового равновесия:

«мы знаем,— писал он,— что за исключением ничтожно малой части, теплота бесчисленных солнц нашего мирового острова исчезает в пространстве, тщетно пытаюсь поднять температуру мирового пространства хотя бы на одну миллионную долю градуса Цельсия. Что происходит со всем этим огромным количеством теплоты? Погибает ли оно навсегда в попытке согреть мировое пространство...?»

Вот вечный круговорот, в котором движется материя,— круговорот, который завершает свой путь лишь в такие промежутки времени, для которых наш земной год уже не может служить достаточной единицей измерения; круговорот, в котором время najwyżшего развития, время органической жизни и тем более время жизни существ, сознающих себя и природу, отмерено столь же скудно, как и то пространство, в пределах которого существует жизнь и самосознание; круговорот, в котором каждая конечная форма существования материи... одинаково преходяща и в которой ничто не вечно, кроме вечно изменяющейся, вечно движущейся материи и законов ее движения и изменения. Но как бы часто и как бы безжалостно ни совершался во времени и в пространстве этот круговорот... у нас есть уверенность в том, что материя во всех своих превращениях остается вечно одной и той же, что ни один из ее атрибутов никогда не может быть утрачен и что поэтому с той же самой железной необходимостью, с которой она когда-нибудь истребит на Земле свой высший цвет — мыслящий дух, она должна будет его снова породить где-нибудь в другом месте и в другое время» [1, с. 22—23].

Вряд ли можно предполагать, что физики — современники Энгельса были знакомы с его взглядами на проблему «тепловой смерти Вселенной». Тем не менее концепции, по сути дела, основанные на идее «круговорота энергии во Вселенной», были высказаны в первые десятилетия XX в. некоторыми физиками. При этом

они исходили из новейших открытий в области физики и астрофизики.

Основная идея указанных концепций заключалась в том, что их авторы противопоставляли стремлению Вселенной к состоянию термодинамического равновесия известные процессы, ведущие к концентрации энергии. Таким образом, идеи о круговороте энергии во Вселенной намечали путь опровержения концепции «тепловой смерти».

Рассмотрим две попытки решения проблемы «тепловой смерти Вселенной» в рамках вышеизложенных идей.

В 1922 г. В. Нернст выступил в Прусской Академии наук с лекцией «Мироздание в свете новых исследований»<sup>70</sup>, в которой изложил свои взгляды на указанную проблему. В начале лекции он вспоминает, что когда в бытность свою студентом слушал лекцию Больцмана о втором начале термодинамики, то на него сильное впечатление произвели слова великого венского физика о том, что *«все попытки спасти Вселенную от тепловой смерти не увенчались успехом»*.

*«С тех пор,—говорил Нернст далее,—я постоянно следил, не появится ли какой-нибудь исход. Ибо едва ли может быть серьезное сомнение в том, что указанное следствие второго закона в высшей степени невероятно»*<sup>71</sup>.

Основываясь на открытии радиоактивности, которое *«познакомило нас с источниками энергии такого могущества, о котором мы ранее не имели никакого представления»*, Нернст развивает следующую концепцию: гипотеза «тепловой смерти Вселенной» невероятна потому, что

*«процессу выравнивания температур и радиоактивному распаду атомов во Вселенной должен противостоять процесс самопроизвольного роста температур и образования сложных веществ. Рассеяние энергии происходит в процессе теплового излучения звезд, которое должно переходить в мировой эфир. Поэтому мировой эфир должен заключать огромное количество энергии, с помощью которой должны возникать новые химические элементы». «Этим путем,—говорит Нернст,—мы пришли бы к представлению о непрерывном зарождении и исчезновении материи во Вселенной»*.

Далее, согласно Нернсту, в эфире будут образовываться атомы с более высоким, чем у урана, атомным весом. Вновь возникшие атомы должны будут скапливаться в холодные звезды. Однако в результате высокой радиоактивности этих трансурановых элементов холодные звезды будут постепенно нагреваться и в конце концов благодаря радиоактивности и высокой температуре превратятся в раскаленные звезды. Таким образом во Вселенной возникнут центры, откуда потоки энергии будут противодействовать стремлению Вселенной к состоянию термодинамического равновесия.

*«В конечном счете,—говорит Нернст,—нашему взору мир не может уже представиться хотя бы в весьма далеком будущем в виде мрачного кладбища; мы имеем перед собой вечное возникновение и исчезновение ярких звезд»*<sup>72</sup>.

<sup>70</sup> См.: УФН, 1923, т. III, в. 2—3, с. 151.

<sup>71</sup> Там же, с. 152.

<sup>72</sup> Там же, с. 174.



Гипотеза Нернста, основанная на данных современной ему науки, не была лишена интереса, поскольку предвосхищала некоторые позднейшие открытия и астрофизические концепции.

С несколько иных позиций пытался опровергнуть вывод о «тепловой смерти Вселенной» Р. Милликен, основывавший свою гипотезу на свойствах космических лучей. В своей статье он пишет:

*«В глубине тех пространств, где мы при помощи космических лучей действительно наблюдаем непрерывное образование из протонов и электронов атомов гелия, кислорода, кремния и железа, происходит также и непрерывное пополнение числа этих частиц путем обратного превращения в них той радиации, которая непрерывно испускается в пространство звездами. При помощи такого допущения мы оказываемся в состоянии рассматривать Вселенную как систему, находящуюся теперь в стационарном состоянии, а также считать, что нигилистическая доктрина о грядущей тепловой смерти этим самым навсегда опровергается»<sup>73</sup>.*

Ниже мы рассмотрим некоторые другие попытки решения проблемы «тепловой смерти».

### Дискуссия о тепловой аксиоме Клаузиуса

Превращение тепловой аксиомы Клаузиуса во второе начало термодинамики прошло довольно тернистый и сложный путь и доставило немало хлопот ее автору. Оно сопровождалось многочисленными попытками доказать несостоятельность тепловой аксиомы, а также отрицанием ее научной ценности.

Отчасти в этом был виноват и сам Клаузиус, который недостаточно четко разъяснил смысл, который он вкладывал в понятие «компенсация» и в утверждение об эквивалентности двух формулировок: «теплота не может сама собой переходить от холодного тела к горячему» и «теплота не может без компенсации переходить от холодного тела к горячему».

В самой аксиоме содержатся две мысли: первая состоит в том, что при непосредственном тепловом контакте двух различно нагретых тел тепловой поток направлен всегда от тела с более высокой температурой к телу, температура которого ниже. Во втором случае имеется в виду более сложное содержание: возможность процесса, идущего в направлении, противоположном естественному переходу тепла (от горячего тела к холодному), при условии, что этот обратный процесс протекает одновременно с преобразованием работы в теплоту.

Многим ученым неубедительным казалось данное Клаузиусом доказательство второго начала, основанное на рассмотрении работы двух сопряженных обратимых тепловых машин. Если для обратимых круговых процессов равенство  $\int (1/T) dQ = 0$  не вызвало сомнений, то этого нельзя было сказать относительно неравенства  $\int (1/T) dQ < 0$ , выражавшего второе начало для необратимых процессов. Все доказательства этого неравенства не представлялись убедительными.

<sup>73</sup> Научное слово, 1928, № 2.

Если ко всем этим непониманиям и сомнениям прибавить и гипотезу «тепловой смерти Вселенной», то причина появления многочисленных «опровержений» второго начала станет достаточно ясной.

Рассмотрим некоторые «феноменологические» возражения против второго начала, выдвинутые в разное время разными авторами, и их опровержения Клаузиусом.

Первое по времени возражение принадлежит Ранкину<sup>74</sup>. О его теории реконцентрации энергии во Вселенной мы упоминали выше в связи с проблемой «тепловой смерти». На основании своей теории он приходит к заключению, что тепловая аксиома Клаузиуса неверна, так как с помощью вогнутого зеркала можно концентрировать теплоту и тем самым переводить ее без всякой компенсации (затраты работы) от тела с более низкой температурой к телу, температура которого выше.

Для опровержения этого возражения Клаузиус провел специальное исследование о прохождении и концентрации световых и тепловых лучей в прозрачных средах. В результате он пришел к заключению, что «никакое вогнутое зеркало не может дать в своем фокусе температуру выше той, которая присуща телу, испускающему лучи, по крайней мере при условии, что тепловое излучение зависит не только от строения тела, но также и от среды, через которую проходит излучение» [68, S. 271; 70, Bd. II, S. 314].

Вскоре после появления первых работ Клаузиуса (1858) Г. Дехер опубликовал сочинение «О сущности тепла», в котором доказывает, что дифференциальные уравнения, с которыми Клаузиус оперирует в сочинениях 1850 и 1854 гг., «не более как халтура и бессмыслица» и что вообще

*«многочисленные работы Г. Клаузиуса, на основании которых как он сам, так и другие физики уверенно получали фундаментальные результаты, являются не более чем испорченным орехом, внешне хорошим, но гнилым внутри»* [70, Bd. I, S. 456].

На это Клаузиус отвечает (и без труда доказывает свое утверждение): «...при ближайшем рассмотрении выдвинутого против моего математического обоснования второго начала Г. Дехером возражения становится ясно... что мои уравнения им не были поняты» [70, Bd. I, S. 460].

Одним из наиболее последовательных противников Клаузиуса был Г. Тири, который пытался опровергнуть как феноменологические, так и молекулярно-кинетические концепции Клаузиуса. В частности, он пытался опровергнуть и тепловую аксиому Клаузиуса. В сочинении «Аналитическое и экспериментальное изложение механической теории теплоты»<sup>75</sup> он описывает конструкцию

---

<sup>74</sup> Помимо оригинальной работы Ранкина, ссылка на которую приведена выше, изложение его теории и ответ Клаузиуса можно прочесть в кн. Рюльманн. Handbuch der mechanische Wärmetheorie, Bd. I, S. 250.

<sup>75</sup> См.: Hirn G. Exposition analytique et expérimentale de la chaleur, t. II, p. 161.

придуманной им оригинальной термодинамической машины, работа которой якобы противоречит тепловой аксиоме, так как в ней рабочий процесс осуществляется таким образом, что теплота переходит от холодного тела к горячему без всякой компенсации. Схема этой машины приведена на рис. 22. Два сообщающихся между собой цилиндра *A* и *B* соединены узкой трубкой *P*. В каждом из цилиндров движется поршень. Оба поршня соединены между собой зубчатым колесом, так что при его вращении в направлении стрелки поршень в цилиндре *A* опускается, а в цилиндре *B* — поднимается; суммарный объем пространства под поршнями остается неизменным.

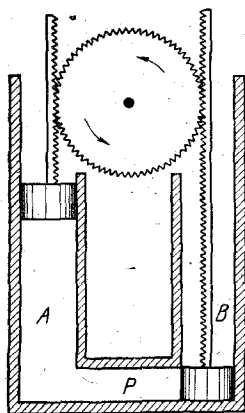


Рис. 22. Машина Гирна

Допустим теперь, что оба цилиндра и поршни сделаны из адиабатического материала, а в цилиндре *A* под поршнем заключен воздух при температуре  $0^{\circ}\text{C}$ . Пусть первоначальное положение поршней таково, что в цилиндре *A* он поднят на максимальную высоту, в то время как в цилиндре *B* он находится у его основания. Предположим, что трубка, соединяющая цилиндры, поддерживается при температуре  $100^{\circ}\text{C}$ .

Если теперь зубчатое колесо будет приведено во вращение, то это вращение не будет связано с совершением работы, поскольку суммарный объем, занимаемый воздухом под поршнями, останется неизменным. С другой

стороны, при опускании поршня в цилиндре *A* воздух из него перейдет в цилиндр *B*, попутно нагреваясь до  $100^{\circ}\text{C}$  от соединяющей цилиндры трубки. Кроме того, по мере проникновения воздуха из цилиндра *A* в цилиндр *B* имеющийся в последнем воздух будет снижаться и, следовательно, нагреваться до температуры выше  $100^{\circ}\text{C}$ . В результате температура газа, после того как положение поршней в цилиндрах изменится на противоположное, в среднем будет выше  $100^{\circ}\text{C}$  (по данным Гирна,  $120^{\circ}\text{C}$ ). (Мы говорим в среднем, поскольку температура воздуха в цилиндре *B* не будет всюду одинаковая: верхние слои воздуха нагреваются сильнее, чем нижние.)

Гирн приходит к выводу, что в описанной машине

*«мы имеем процесс, при котором работа внешних сил равна нулю, а между тем тело с температурой в  $100^{\circ}$  нагревает другое тело с температурой  $0$  до  $120^{\circ}$ . Следовательно, мы имеем переход тепла без всякой компенсации в форме ли работы, или в виде изменения первоначального состояния газов»*<sup>76</sup>.

Возражение Гирна Клаузиус рассмотрел в небольшом сочинении «Об одном основном положении механической теории тепла» [69, S. 297—321] (1863) сразу же после знакомства с книгой Гир-

<sup>76</sup> Hirn G. Exposition analytique et expérimentale de la chaleur, t. II, p. 321.

на, первое издание которой вышло в 1862 г. В своем сочинении Клаузиус указывает:

*«Второе начало механической теории тепла и все, что с ним связано, гораздо труднее для понимания, чем первое начало. Способ, которым Гирн пытался доказать его несостоятельность, подтверждает это мнение»* [69, S. 320—321].

Анализируя работу машины Гирна, Клаузиус указывает, что в своем рассуждении Гирн «упустил» элементарную деталь: воздух, который нагревается в машине, выполняет двойную функцию: нагреваясь сам, он нагревает заключенный в цилиндре *A* воздух при более низкой температуре, так что здесь возникает тепловой поток в обратном направлении, который в данном случае и будет являться компенсацией за повышение температуры воздуха в цилиндре *B* выше температуры горячего тела:

*«В самом деле,—говорит Клаузиус,—мы имеем здесь восходящий переход теплоты, но не без всякой компенсации, так как источник тепла в 100 °С нагревает не только газ в канале и в цилиндре *B*, но и газ в цилиндре *A* с температурой 0 °С. Следовательно, мы имеем в действительности кроме восходящего потока теплоты еще переход и нисходящий, и это последнее обстоятельство служит вознаграждением за переход восходящий»* [70, Vd. I, S. 378].

Гирн согласился с доводами Клаузиуса.

В 1878 г. Т. Престон выдвинул новое возражение против аксиомы Клаузиуса, основанное на анализе явления диффузии<sup>77</sup>. В основу рассуждений Престон положил идею о существовании полупроницаемых перегородок, впервые высказанную немецким ботаником В. Пфеффером<sup>78</sup>. В своих исследованиях, проводившихся во второй половине XIX в., он для обозначения свойств перегородки пользуется представлением о «полупроницаемой мембране», способной пропускать растворитель и не пропускать растворенное вещество. Это понятие в дальнейшем оказалось весьма плодотворным и высоко оценивалось исследователями.

Возражение Престона сводилось к следующему: пусть имеется цилиндр, в котором может перемещаться поршень, изготовленный из пористого вещества, например глины. Пусть в объемах *A* и *B* находятся соответственно кислород и водород. Через полупроницаемый поршень водород будет диффундировать быстрее, чем кислород, что приведет к самопроизвольному возникновению разности давлений и температур. При перемещении поршня будет произведена работа без соответствующей компенсации, что противоречит утверждению Клаузиуса.

В ответ на это возражение Клаузиус указал, что компенсацией возникновения разности температур (из-за убывания энтропии в системе) будет возрастание энтропии вследствие смешения газов при их диффузии [70, Vd. I, S. 578]. Соответствующего расчета Клаузиус не произвел, Престон его ответом не был удовлетворен и настаивал на том, что явление диффузии противоречит второму

<sup>77</sup> См.: Nature, 1878, v. XVII, p. 202.

<sup>78</sup> См.: Pfeffer W. Osmotische Uhtersuchungen, Leipzig, 1874.

началу. Дискуссия по этому вопросу продолжалась, в нее включились многие физики того времени, в частности Больцман и Рэлей, рассмотревшие независимо друг от друга вопрос о вычислении работы разделения смеси различных газов.

В 1878 г. Больцман опубликовал статью «Об отношении явления диффузии ко второму началу механической теории теплоты», в которой получил для этой работы выражение

$$A = p \left( V_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + V_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right),$$

которое при  $V_1 = V_2 = V$  переходит в  $A = 2pV \ln 2$ .

Больцман, видимо, не знал, что еще в 1875 г. Рэлей опубликовал большой труд «О работе, полученной посредством смешения газов»<sup>79</sup>, в которой получил практически те же результаты. Здесь же он высказал важную мысль, что с помощью полупроницаемых перегородок можно произвести разделение газовой смеси на компоненты.

Нернст в своей книге<sup>80</sup> подробно изложил метод обратимого разделения смеси двух газов на компоненты с помощью полупроницаемых перегородок. Пусть имеется цилиндрический сосуд и два подвижных поршня (рис. 23, а). Каждый из них обладает способностью свободно пропускать один газ и не пропускать второй. Пусть сначала поршни придвинуты вплот-

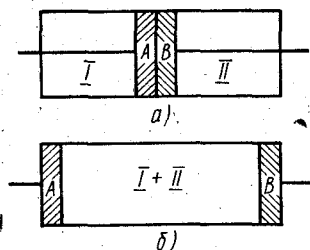


Рис. 23. Обратимое разделение смеси газов по Нернсту

ную друг к другу. Предположим, что поршень  $A$  пропускает только газ, находящийся в объеме  $I$ , а поршень  $B$  — только газ, находящийся в объеме  $II$ , тогда на поршень  $A$  будет давить только второй газ, тот, который этот поршень не пропускает, а на поршень  $B$  — только первый газ. При обратимом перемещении поршней к краям цилиндра произойдет смешивание газов (рис. 23, б). Если теперь поршни сдвигать, то первый газ будет оказывать сопротивление движению только поршня  $B$ , а второй — только движению поршня  $A$ . Когда поршни придут в исходное положение, произойдет полное разделение газов: первый газ окажется вновь в объеме  $I$ , а второй — в объеме  $II$ .

Нернст дает высокую оценку термодинамическому анализу процессов с использованием представления о полупроницаемых перегородках «Такого рода перегородки стали в новейшее время могущественным средством при теоретических и экспериментальных исследованиях», — писал он в своей книге.

Аналогичный, но несколько видоизмененный, метод был использован Планком [47, с. 288] для обоснования теоремы об аддитивности энтропии.

Эйнштейн использовал идею о полупроницаемой перегородке

<sup>79</sup> См.: Rayleigh W. Philosophical Magazine (4), v. 49, 1875.

<sup>80</sup> См.: Нернст В. Теоретическая химия. Спб., 1904.

для обоснования того факта, что именно силы осмотического давления обуславливают выравнивание концентраций при диффузии [62, с. 156].

После краткого отступления, в котором было рассказано о роли полупроницаемых перегородок, в физических исследованиях, вернемся вновь к возражениям против тепловой аксиомы Клаузиуса. Отметим активное выступление Тэта, который в своих работах доказывал несостоятельность второго начала с различных точек зрения. Более того, Тэт вообще считал, что Клаузиус *«причинил вред науке своими понятиями внутренней работы и дисгрегации»*.

Ссылаясь на рассуждение Максвелла о «демонах» (см. дальше), он утверждал, что молекулярные процессы находятся в явном противоречии со вторым началом термодинамики.

В своей критике Тэт не ограничился лишь общими рассуждениями. Он пытался доказать, что некоторые явления противоречат тепловой аксиоме Клаузиуса, в частности термоэлектричество.

Термоэлектрические явления вскоре после их открытия привлекли внимание многих физиков, которые видели в них пример непосредственной связи между теплотой и электричеством. Поэтому когда В. Томсон и Клаузиус сформулировали второе начало термодинамики, то уже в первых своих работах они, исходя из допущения, что открытый ими закон имеет весьма общий характер, применили его и к термоэлектричеству. Таким образом, оба основоположника термодинамики явились также и основоположниками термодинамической теории термоэлектричества. Эта теория развивалась ими и в дальнейшем. Термодинамическая теория термоэлектричества в течение второй половины XIX в. привлекала внимание многих крупных физиков: Лоренца, Больцмана, Планка и др.

В 1853 г. Клаузиус опубликовал работу «Применение механической теории тепла к термоэлектрическим явлениям», в которой рассматривал термоэлемент как своеобразную тепловую машину. Применив к этому случаю теорему Карно, Клаузиус нашел выражение для э. д. с. термоэлемента. К аналогичному соотношению несколько раньше пришел и В. Томсон. Не останавливаясь на достоинствах и недостатках этой работы, отметим только, что она имела большой резонанс среди физиков и повлекла серию других работ, в которых теория Клаузиуса уточнялась и дополнялась.

Тэт возражал против рассмотрения термопары как тепловой машины, у которой роль нагревателя играет горячий, а холодильника — холодный спай<sup>81</sup>. Пусть, говорил он, имеется термобатарея, у которой места спаев поддерживаются при 0°C (лед) и 100°C (кипящая вода). Возникающим при этом током можно нагреть тонкую проволоку до плавления, т. е. до температуры значительно выше 100°C. Таким образом, заключает Тэт, возможно появление разности температур без компенсирующего процесса.

<sup>81</sup> См.: Tait P. Philosophical Magazine (4), 1872, N 43, p. 338.

Внимательный анализ всех возражений (мы привели лишь некоторые из них) показал, что их авторы либо вообще не поняли идей Клаузиуса, либо не замечали компенсирующего процесса.

Отстояв свою тепловую аксиому от нападков многочисленных оппонентов, доказав несостоятельность их опровержений, Клаузиус отмечал:

*«Эти возражения не только не опровергли новый закон, но, наоборот, лишь раз подтвердили его справедливость»* [70, Vd. I, S. 338]:

В «Механической теории теплоты», подводя итог дискуссий, он писал:

*«Мои труды по механической теории тепла встретили многочисленные возражения, и, пожалуй, целесообразно поэтому сообщить некоторые результаты проведенных дискуссий, с тем чтобы не могло возникнуть сомнений, мешающих повышению наших знаний в этой области»* [70, Vd. I, S. 354].

Говоря о своей тепловой аксиоме, он подчеркивает:

*«Это предложение, выставленное мною в качестве принципа, встретило много возражений, и мне пришлось его неоднократно защищать, причем всегда удавалось доказать, что возражения происходили из того, что явления, в которых усматривался некомпенсированный переход от более холодного тела к более горячему, неправильно понимались»* [70, Vd. I, S. 377].

Важно заметить, что появление многочисленных возражений против второго начала, основанных на рассмотрении различных физических процессов (электрических, диффузии, взаимосвязи теплоты и механической работы и др.), определенно говорило о том, что открытый Клаузиусом закон является общим принципом, имеющим отношение практически ко всей физике. Его общность и эвристическая ценность уже в это время были поняты многими исследователями, несмотря на то что в самом законе оставалось еще много неясного. В. А. Михельсон говорил в одном из своих докладов:

*«Живо вспоминается мне первое после смерти Клаузиуса заседание Берлинского физического общества в 1889 году, на котором мне пришлось присутствовать в качестве гостя. В речи, посвященной научным заслугам Клаузиуса, Гельмгольц особенно выставил, что почти исключительно Клаузиусу мы обязаны тем, что знаем о втором законе термодинамики, но тут же добавил, что все же мы должны сознаться, что, несмотря на исследования Клаузиуса, мы еще очень далеки от полного понимания второго закона».*

При этом и сам Михельсон отмечает, что второе начало является одним из самых трудных для понимания и усвоения законов природы.

Дальнейшее развитие термодинамики выдвинуло ряд научных и методологических проблем, которые требовали своего решения. Одна из них — это проблема «тепловой смерти Вселенной». Кроме того, было неясно: можно ли распространить понятия и законы равновесных процессов на неравновесные (и каким образом), является ли метод Карно — Клаузиуса, основанный на представлении о круговых процессах, единственным для обоснования понятий энтропии и абсолютной температуры, существуют ли еще фундаментальные законы термодинамики, кроме известных двух начал, и др.

## § 19. Первые монографии и учебные пособия по термодинамике

К концу 70-х годов формирование термодинамики как науки в основном завершилось. Под названием «механическая теория теплоты» она привлекла внимание не только физиков, но и инженеров-теплотехников, не без основания увидевших в этой науке средство решения ряда насущных теплотехнических задач. Необходимо было также систематизировать большой материал, разбросанный в различных немецких, французских и английских периодических изданиях, осмыслить его и изложить с единой точки зрения. Таким образом возник важный вопрос о создании монографий и учебных пособий по этой новой важной области знания, тем более что в ряде ведущих европейских и русских университетов к этому времени уже были организованы соответствующие курсы. Первоначально это были курсы механической теории теплоты, включавшие круг вопросов, связанных с первым и вторым началами термодинамики и теорией тепловых машин. Однако в дальнейшем содержание курсов постепенно расширялось за счет включения нового материала как теоретического, так и прикладного характера. Изменилось и наименование курса: вместо «механической теории теплоты» он стал называться «курс термодинамики».

Одним из наиболее популярных трудов был курс Ранкина «Руководство к паровым машинам», выдержавший множество изданий как в Англии, так и в других странах. В Германии уже в 1860 г. появился курс Г. Цейнера «Основы механической теории теплоты», в котором большое внимание было уделено термодинамическим свойствам газов и паров. Курс этот вскоре был переведен на русский язык [61]. Трехтомную работу Р. Клаузиуса «Механическая теория теплоты» [70], написанную на основе его важнейших исследований по термодинамике, можно рассматривать как один из первых трудов по физическим основам этой науки.

Среди работ, написанных немецкими учеными, весьма заметным явлением в европейской термодинамической литературе была книга теоретика К. Неймана «Лекции по механической теории теплоты» [76] (1875), в которой анализировалась математическая сторона термодинамических соотношений.

Первый систематический курс механической теории теплоты начал читать в Сорбонне профессор Вердэ. Свои лекции он обработал и выпустил в Париже в 1865 г. В его книге упор делался на физическую, а не на прикладную сторону термодинамики. В 80—90-х годах XIX в. курсы термодинамики как часть общей теории теплоты уже читались и в других университетах, причем читали их выдающиеся физики — Г. Кирхгоф в Берлинском университете, А. Пуанкаре и П. Дюгем в Сорбонне, А. Г. Столетов в Московском университете и др. Следует также указать на замечательную книгу М. Планка «Термодинамика», по которой училось не одно поколение физиков.

В России уже в 70-х годах, а затем и несколько позже склады-



вается замечательная школа инженеров и физиков, которые не только пропагандируют новую науку в своих лекциях, но и всесторонне развивают ее. Особенно выдающуюся роль сыграли М. В. Остроградский, И. А. Вышнеградский, М. Ф. Окатов, И. П. Алымов, А. Г. Столетов, О. Д. Хвольсон, Н. Н. Шиллер. К этому времени курсы термодинамики читались уже во всех ведущих университетах России: Московском, Петербургском, Киевском, Харьковском и др. Интересно отметить, что именно в курсе профессора Петербургского университета М. Ф. Окатова, названного им «Термостатика, первая часть механической теории теплоты» [40], впервые дано совместное изложение молекулярно-кинетической и феноменологической теории теплоты. Здесь же Окатов впервые рассматривает абсолютную температуру как интегрирующий делитель элемента теплоты. Таким образом, труд Окатова можно рассматривать как оригинальное произведение.

## ГЛАВА VIII. РАЗВИТИЕ И ОБОБЩЕНИЕ ПРИНЦИПОВ ТЕРМОДИНАМИКИ В XX В.

В начале XX в. некоторые физики решили обосновать термодинамику на принципах аксиоматики, подобно геометрии. Рассмотрим истоки и развитие этого направления.

### § 20. Логическое развитие второго начала термодинамики

#### Общие замечания

Прежде всего ответим на вопрос: какова цель аксиоматики в физике вообще и в термодинамике в частности? Это прежде всего выяснение логической структуры физической теории, анализ ее исходных посылок, выявление исходных принципов, из которых однозначно вытекают бы основные понятия и законы данной теории. Аксиоматика также ставит перед собой цель выяснить логические связи между данной теорией и родственными ей физическими концепциями.

Отсюда и задача аксиоматики термодинамики: дать логический анализ, а также выявить логическую структуру термодинамических понятий и законов, выявить такие основные принципы, на которых можно было бы построить логически непротиворечивую термодинамическую теорию. Аксиоматика термодинамики должна исследовать *«существующие термодинамические теории, факты и мысленные эксперименты, с которыми последние связаны»*<sup>82</sup>.

Исторически сложившимся путем развития термодинамики был путь эмпирический. В работах Карно, Клаузиуса и В. Томсона второе начало было сформулировано как обобщение опытного

<sup>82</sup> Франкфурт У. И. К истории аксиоматики термодинамики.— В кн.: Развитие современной физики. М., 1964, с. 257.

факта. Карно связал известный опытный факт (переход тепла может происходить только в направлении от нагретого тела к холодному) с работоспособностью паровых машин и развил впервые в истории науки совершенно новый метод исследования тепловых явлений — метод круговых процессов. Он также указал и способ, каким его можно осуществить. Здесь важно отметить еще раз, что в теории Карно уже содержались в скрытом виде основные особенности термодинамической теории, в том числе и ее математическая структура, базирующаяся на свойствах полного дифференциала<sup>83</sup>.

Клаузиус, пересмотрев учение Карно с точки зрения принципа эквивалентности теплоты и работы, при формулировке второго начала исходил из выдвинутого им постулата: *«Теплота сама собой не может переходить от более холодного тела к более тепловому»*. В дальнейшем Клаузиус изменил, как мы знаем, форму второго начала и ввел принцип эквивалентности превращений, выразив его в математической форме. Одним из важнейших результатов такой эволюции явился принцип рассеяния энергии (принцип Томсона — Клаузиуса), который далеко вышел за рамки чисто утилитарной теории тепловых машин и выступил как самостоятельный универсальный принцип. Между прочим, это обстоятельство породило известные трудности при изложении и осмыслении второго начала. На это обращали внимание многие ученые. Так, В. А. Михельсон в одной из своих работ писал:

*«Все вы, конечно, знаете, что принцип Карно — Клаузиуса, т. е. так называемый второй закон термодинамики, является одним из самых трудных для полного понимания и конкретного усвоения»* [36, с. 241].

Рассмотрим некоторые характерные особенности классических формулировок второго начала, прежде всего формулировку Клаузиуса. Если глубже вникнуть в ее содержание, то нетрудно видеть, что в ней заключены два утверждения. Первое: при тепловом взаимодействии различно нагретых тел тепловой поток всегда имеет одно и то же направление — в сторону понижения температуры. Второе утверждение связано с неявно высказанной мыслью, что возможен теплообмен между различно нагретыми телами таким образом, что тепловой поток будет направлен от холодного тела к горячему, если параллельно будет протекать «компенсирующий» процесс, например превращение работы в теплоту. Оба утверждения, по существу, являются независимыми друг от друга.

Далее. Тепловая аксиома Клаузиуса относится к нестатическим процессам, в то время как следствия из нее имеют смысл только для равновесных состояний и квазистатических процессов. Важнейшим следствием является утверждение о возможности представления элемента количества теплоты  $dQ$  в виде  $dQ = TdS$ , эквивалентное утверждению о существовании энтропии как функции

<sup>83</sup> См.: Франкфурт У. И. К истории аксиоматики термодинамики. — В кн.: Развитие современной физики. М., 1964, с. 258.

состояния. Отсюда мы видим несоответствие между следствиями и исходными посылками, лежащими в основании тепловой аксиомы Клаузиуса. Более того, можно доказать, что если заменить тепловую аксиому Клаузиуса на противоположное по смыслу утверждение («теплота сама собой не может переходить от нагретого тела к более холодному телу»), то это ничего не изменит в ходе доказательства теоремы Карно, которое основано Клаузиусом на рассуждении о работе двух «сопряженных» тепловых машин<sup>84</sup>.

Таким образом, основное содержание тепловой аксиомы сводится к утверждению о существовании односторонних процессов. Обосновывать же на этой аксиоме теорему Карно с логической точки зрения не является правомерным.

Следует отметить, что, по существу, уже сам Карно, введя в рассмотрение обратимые круговые процессы, намечил естественные границы термодинамического метода и возможных путей его развития. Это обстоятельство, по-видимому, ускользнуло от внимания Клаузиуса, поскольку в данной им формулировке второго начала не делалось различия между квазистатическими и нестатическими процессами. Действительно, по существу, два различных принципа — принцип существования энтропии и принцип возрастания энтропии — были объединены в один принцип — второе начало термодинамики для квазистатических и нестатических процессов.

*«Тот факт, что при нестатических процессах в термодинамически изолированной системе происходит возрастание энтропии, должен рассматриваться независимо по отношению к существованию энтропии (т. е. в возможности представить  $dQ = TdS$ ). В возрастании энтропии отражаются такие свойства термических явлений, которые всецело обусловлены нестатичностью процесса. Поэтому принцип возрастания энтропии по самому его существу не может быть поставлен в связь с такими соотношениями, которые имеют смысл только в условиях равновесия»<sup>85</sup>.*

Надо сказать, что на первых порах развития термодинамики ученые еще не задумывались над тем, является ли в логическом отношении второе начало столь же безупречным, как и его экспериментальное обоснование, которое не вызывало сомнений. Многочисленные достижения термодинамики в решении конкретных физико-химических проблем, развитие ее прикладной стороны отодвигали на второй план вопросы, относящиеся к сугубо теоретическим проблемам термодинамики. Однако утверждать, что последние совсем не интересовали ученых в это время, было бы неверно. Уже сам факт возникновения дискуссии о втором начале в том виде, как оно было сформулировано Клаузиусом, указывал на неудовлетворительность логической структурой этого закона. В этом же плане в какой-то мере следует рассматривать и многочисленные попытки чисто механического обоснования второго начала, которые будут рассмотрены ниже.

<sup>84</sup> См.: Гухман А. А. Об основаниях термодинамики, с. 80.

<sup>85</sup> Там же, с. 82—83.

Объединение принципа существования и принципа возрастания энтропии в рамках второго начала классической термодинамики явилось результатом особенностей самого метода классической термодинамики, основанного на применении круговых процессов.

В связи с этим естественно возникал вопрос: насколько необходимо такое объединение двух различных положений в рамках единого закона? Возникал и другой, не менее важный для логического обоснования второго начала вопрос: сколь необходимым является метод круговых процессов Карно — Клаузиуса и использование понятия об идеальных газах для обоснования второго начала? Решение этих вопросов открывало возможность проведения строгого логического анализа основных понятий термодинамики.

Относительно основного метода классической термодинамики — метода круговых процессов — необходимо отметить, что его эвристическое и прикладное значение было оценено сразу же по достоинству. Поэтому речь шла не о замене этого метода каким-либо иным, более усовершенствованным и более гибким методом, а о том, чтобы найти такой метод обоснования термодинамики, который был бы в логическом отношении безупречен.

Как современники Клаузиуса, так и другие ученые высоко ценили метод круговых процессов. Гельмгольц, например, говорил:

*«Циклы были необходимы на первой ступени развития термодинамики как единственный метод решения термодинамических задач и рассмотрения проблем»*<sup>86</sup>.

Но уже тот же Гельмгольц отмечал, что определение абсолютной температуры не обязательно связано с рассмотрением круговых процессов. В. Нернст по поводу указанного метода писал:

*«Все ученые, не столько заботившиеся о том, чтобы при помощи математики придать новый вид известным уже выводам, сколько о том, чтобы с возможной осторожностью установить новые результаты, всегда пользовались первоначальным методом Карно и Клаузиуса, очевидно, ввиду того, что рассмотрение осуществимых (по крайней мере принципиально) циклов дает наибольшую гарантию против ошибок в вычислениях и соображениях»*<sup>87</sup>.

На эвристическую ценность метода круговых процессов указывал А. Зоммерфельд:

*«В последнем содержится так много поучительных идей, что мы считаем его, особенно в начальной стадии изложения (термодинамики — Я. Г.), совершенно незаменимым. В том, что это рассуждение оперирует с техническими представлениями, мы видим скорее преимущество, чем недостаток. Ведь и термодинамика первоначально развилась в связи с задачами конструирования паровых машин»*<sup>88</sup>.

Таким образом, мы приходим к следующим выводам.

1. Классические формулировки второго начала термодинамики и метод его обоснования определились ходом исторического развития термодинамики.

<sup>86</sup> Helmholtz H. Wissenschaftliche Abhandlungen, Bd. III (Theorie d. Wärme). Leipzig, 1895, S. 121.

<sup>87</sup> Nernst W. Theoretische Chemie. Leipzig, 1900, S. 24.

<sup>88</sup> Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика. М., 1955, с. 5.

2. Главную роль в обосновании второго начала и в его применении к конкретным термодинамическим системам сыграл метод круговых процессов, первоначально развитый Карно в виде мысленного эксперимента, а затем широко использованный Клаузиусом и другими учеными.

3. Обоснование второго начала было связано с достаточно высокой степенью идеализации реальных физических систем, в частности газов. Вывод о существовании абсолютной температуры и энтропии первоначально основывался на допущении об идеальных газах.

4. Классические формулировки второго начала объединяли два разнородных принципа: принцип существования и принцип возрастания энтропии.

Есть еще одна сторона всей этой проблемы, на которую не обращали должного внимания. Выше указывалось, что стимулом развития аксиоматического направления в термодинамике явилась неудовлетворенность существующими методами обоснования второго начала, их логическая несостоятельность. А каковы причины этой неудовлетворенности? Для того чтобы ответить на этот вопрос, вспомним, что к 80-м годам XIX в. уже явно наметился выход термодинамики за рамки не только учения о взаимосвязи теплоты и работы, но и вообще за рамки физики. Стало ясно, что термодинамический метод, свободный от необходимости введения предположений о механизме процессов, является достаточно общим, универсальным методом феноменологического описания явлений природы, что он с успехом может быть применен и в других областях теоретического естествознания. Стало также достаточно ясно и то, что оба начала термодинамики, на которых основан термодинамический метод, представляют собой наиболее общие законы природы. Что касается первого начала — закона сохранения и превращения энергии, то его общность и универсальность почти ни у кого не вызвала сомнений уже в конце 70-х годов. Уже в ту пору этот закон перешагнул из физики в смежные науки и с успехом применялся в химии и биологии. Новые теории и воззрения в области физики, химии и биологии, если они претендовали на роль строгих научных теорий, должны были в первую очередь согласоваться с законом сохранения и превращения энергии. Экспериментальное и теоретическое обоснование этого закона было признано всеми естествоиспытателями.

Понятным было желание ученых видеть столь же фундаментально обоснованным и второе начало термодинамики, общность которого также была достаточно очевидна. Между тем, как мы видели выше, логическая структура этого закона была несовершенна. Отсюда и попытки найти в рамках феноменологической теории достаточно строгое и убедительное обоснование второго начала без использования классического багажа термодинамики: метода круговых процессов и идеальных газов.

Как будет показано дальше, авторы этих попыток избрали дуктивный путь, основанный на допущении некоторого числа до-

статочно абстрактных и более или менее вероятных аксиом (естественно, обоснованных как с экспериментальной, так и с логической стороны). На этом пути и была развита аксиоматика термодинамики. Принимая аксиоматическое направление в термодинамике как естественный результат ее внутреннего логического развития, не следует при этом забывать слова М. Борна:

*«Неизбежна критика классических доказательств, но это не означает приращения великодушных достижений мастеров науки, чья интуиция вывела нас на верный путь; нужно только отвести в сторону мусор, который не отваживалась удалить чересчур почтительная традиционность»* [49, с. 225].

Современное развитие аксиоматики термодинамики в первую очередь связано с трудами Н. Н. Шиллера, Т. А. Афанасьевой-Эренфест и К. Каратеодори.

### **Исследования Н. Н. Шиллера по основам термодинамики**

Шиллер является пионером в деле аксиоматического обоснования второго начала.

В многочисленных своих работах начиная с 1887 г. он проводит логический анализ основных понятий термодинамики и второго начала. В этом отношении он продолжил и привел в стройную систему взглядов идеи, намеченные впервые в «Термостатике» Окатова.

Уже в первой из работ «Температура и ее измерение» (1887) Шиллер говорит о необходимости более четкого логического обоснования понятия температуры, которое является важнейшим понятием всего учения о теплоте. Однако только в 1898 г. он обстоятельно рассмотрел этот вопрос в связи с новым подходом к обоснованию второго начала в работе «О втором законе термодинамики и об одной новой его формулировке» [42]. Рассмотрим содержание этой работы. Анализируя здесь классические формули-

*Шиллер Николай Николаевич*  
(1848—1910)

Русский физик. Образование получил в Московском университете, который окончил в 1868 г.; был оставлен для работы в физической лаборатории. С 1871 г. работает в Берлине у Гельмгольца. С 1876 г. профессор Киевского университета, с 1903 г. ректор Харьковского технологического института.

В истории термодинамики остался как один из основоположников аксиоматического метода обоснования второго начала.



ровки второго начала, Шиллер приходит к выводу, что вопрос о том, которая из двух формулировок — Клаузиуса или Томсона — предпочтительнее, решается в зависимости от того, какие из фактов, лежащих в основе этих формулировок, можно принять за наиболее очевидные. Важным является отыскание такой совокупности опытных фактов, которые привели бы к новой формулировке второго начала, причем следствия из нее должны были приводить к тем же следствиям, что и обычные классические формулировки. В качестве такой новой формулировки Шиллер предлагает следующую:

*«Для данного тела нельзя подобрать такого адиабатного кругового процесса изменения параметров, независимых от температуры, при помощи которого достигалось бы непрерывное возвышение или понижение температуры тела. Или еще иначе: при всяком обратимом адиабатном изменении тела, характеризующегося с помощью  $n$  независимых друг от друга параметров, любой из вышеупомянутых параметров возвращается к своему первоначальному значению, коль скоро остальные  $n-1$  параметров возвращаются к своим» [42, с. 8].*

Шиллер показывает, что данная им формулировка второго начала приводит к тем же следствиям, что и классические формулировки. Он сводит основное содержание второго начала к утверждению о существовании интегрирующего делителя для  $dQ$ . Это обстоятельство он подчеркивает еще раз:

*«Формулировка второго закона требует, чтобы при любом адиабатном процессе, при котором параметры состояния возвращаются к своим первоначальным значениям, температура также приводилась к своей первоначальной величине. Это требование выполняется прежде всего тогда, когда приращение температуры не будет зависеть от промежуточных значений параметров состояния, т. е. прежде всего когда любая из температур адиабатного процесса определится только в функции соответствующих параметров... А это обстоятельство, очевидно, соответствует тому условию, чтобы уравнение  $dQ=0$  имело интеграл» [42, с. 8].*

В следующем, 1899 г. Шиллер публикует работу «Происхождение и развитие понятий о температуре и тепле» [42, 1899], в которой продолжает свой логический анализ основных понятий термодинамики: температуры, количества теплоты и энтропии, а также второго начала.

В работе «Опытные данные и определения, лежащие в основании второго закона термодинамики», написанной в 1900 г., Шиллер доказывает существование энтропии на более общей основе: он показал здесь, что опытные данные, определяющие условия изменения температуры тела, а также отдачу и получение тепла, приводят к данной формулировке второго начала. Таким образом, и в этом случае второе начало может быть получено независимо от принципа эквивалентности теплоты и работы. Шиллер показывает, что элемент количества теплоты может быть представлен

$$dQ = Xdx + Ydy,$$

где  $X = X(x, y)$  и  $Y = Y(x, y)$ , причем

$$x = x(a_1, a_2, a_3, \dots, a_n), \quad y = y(a_{n+1}, a_{n+2}, \dots, a_{k+n}).$$

В декабре 1901 г. в Петербурге состоялся XI съезд русских естествоиспытателей и врачей, на котором Шиллер выступил с большим итоговым докладом на тему «Основные законы термодинамики»<sup>89</sup>. Здесь он отстаивал ту точку зрения, что традиционное изложение второго начала в духе Клаузиуса — Томсона должно уступить место новому изложению, основанному на глубоком логическом анализе основных понятий термодинамики:

*«В историческом ходе развития термодинамики,— говорил в своем докладе Шиллер,— на первый план выдвигалась та сторона второго закона, коею этот последний входит в соприкосновение с первым законом в вопросе об условиях превращения тепла в работу. Поэтому и формулировка второго закона исторически сложилась в такой форме, которая включает в себя понятие о превращении тепла в работу как необходимого данного, устанавливаемое первым законом, без которого невозможно выражение второго закона...»*

*«Однако,— говорил он далее,— понятие об энтропии может быть установлено независимо от понятия о тепле, а следовательно, и от превращения тепла в работу, и существенное значение первого закона термодинамики лежит в тождественности термических и механических процессов, чего можно достичь без введения вспомогательного понятия о количестве тепла.»*

В духе рассмотренных идей излагает Шиллер второе начало термодинамики в своем курсе лекций, который он читал студентам Харьковского технологического института в 1904/05 учебном году<sup>90</sup>. Шиллер одним из первых отошел от традиционного изложения второго начала в духе Клаузиуса. Круг вопросов, связанных с этим законом, излагается им последовательно в аксиоматической форме. Второе начало Шиллер определяет как утверждение о том, что «количество тепла пропорционально приращению некоторой функции, которая остается постоянной при адиабатном процессе и называется энтропией». Основную задачу термодинамики он видит в том, чтобы «объяснить тепловые явления механическими терминами»<sup>91</sup>. Таким образом, традиционное определение термодинамики уступает место определению более широкому.

По сути дела, Шиллер был первым физиком, кто систематически развил логическую сторону основных понятий и законов термодинамики.

Последняя работа Шиллера, посвященная анализу второго начала<sup>92</sup>, была им закончена незадолго до смерти в 1910 г. В этой работе он показал, что наряду с классической формулировкой второго закона в духе Клаузиуса и В. Томсона возможны многие другие эквивалентные формулировки. Одной из важнейших и общих Шиллер считал утверждение о существовании у  $dQ$  интегрирующего делителя. Это утверждение он развивал и пришел к мысли о том, что при обратимых круговых процессах, проте-

<sup>89</sup> См.: Шиллер Н. Н. Основные законы термодинамики. Киев, 1902.

Отд. оттиск.

<sup>90</sup> См.: Шиллер Н. Н. Конспект по термодинамике. Литографированное издание. Харьков, 1905, с. 44.

<sup>91</sup> Там же.

<sup>92</sup> См.: Шиллер Н. Н. Замечания о втором законе термодинамики. М., 1910. Отд. оттиск.



кающих адиабатически, невозможно произвольное понижение или повышение температуры тела. Отсюда уже недалеко и до принципа адиабатической недостижимости Каратеодори, сформулированного в 1909 г.

Шиллер был оригинальным, самобытным русским физиком. Он раньше общепризнанных основоположников аксиоматического направления проник глубоко в структуру термодинамических понятий и законов. Современные ему физики, однако, не увидели за абстрактными рассуждениями ничего интересного и важного для науки и не оценили их по достоинству. Поэтому идеи Шиллера не получили распространения и многие годы аксиоматическое обоснование термодинамики связывали с именем К. Каратеодори. Впервые дала им заслуженную оценку в истории термодинамики Т. А. Афанасьева-Эренфест.

Более подробный анализ идей Н. Н. Шиллера, проведенный в последующие годы, показал, что предложенный им метод обоснования термодинамики логически не безупречен (см. [49, с. 269]). Однако, давая оценку методу Шиллера, не стоит упускать из виду, что он был первым ученым, выразившим сомнение в логической стройности теоретических построений основоположников классической термодинамики.

#### **Развитие аксиоматики второго начала в работах Каратеодори**

Итак, до появления в 1909 г. первого исследования Каратеодори, в термодинамике уже наметилось то направление, которое позже получило наименование аксиоматического. Вот что пишет Каратеодори по этому поводу:

*«Одним из замечательных результатов исследований по термодинамике, полученных в прошлом столетии, следует признать вывод, что ее можно обосновать, прибегая лишь к гипотезам, проверяемым экспериментально. Точка зре-*



*Каратеодори Константин  
(1873—1950)*

Немецкий математик. Родился в греческой семье в Берлине. Там же получил образование. С 1924 г. профессор Мюнхенского университета. Основные работы в области математики. В термодинамике — автор аксиоматического обоснования второго начала.

ния большинства авторов в течение полувека, прошедшего со времени великого открытия Р. Майера, измерений Джоуля и основополагающих работ Клаузиуса и В. Томсона, сводилась к следующему.

Существует физическая величина, называемая теплотой, отличная от механических величин (массы, силы, давления и т. д.), изменение которой можно определить калориметрическими измерениями. Эта величина имеет то свойство, что находится в известном отношении к механической работе и, кроме того, может переходить только от нагретого тела к холодному, но обратно — никогда. Указанная точка зрения предполагает, что, несмотря на то что о сущности теплоты не вводится других предположений, тем не менее можно построить теорию таким образом, чтобы ее следствия находились в согласии с опытом. Позже понимание этой теории облегчилось введением нового понятия энергии. Постепенно выяснилась роль этого понятия для всей физики. Энергия зависит лишь от мгновенного состояния рассматриваемых тел, в то время как теплота не имеет такого преимущества» [49, с. 196].

Своим исследованием Каратеодори отвечает на следующий вопрос: возможно ли получить теоретическое обоснование в рамках феноменологических представлений таких понятий, как энтропия и абсолютная температура, обоснование, которое по своей общности не уступало бы молекулярно-кинетическому обоснованию этих понятий?

На этот вопрос Каратеодори ответил положительно. Развита им теория была логически неоспорима и математически совершенна. Она исходила из реально наблюдаемых фактов и обходилась минимальным числом гипотез. Он пришел к выводу:

*«Термодинамику можно обосновать чисто экспериментально, т. е. без всяких допущений относительно природы теплоты»* [49, с. 189].

Основные экспериментальные факты можно обобщить и выразить в виде двух «аксиом», относящихся к первому и второму началам термодинамики. Аксиома первого начала выражает общий принцип энергии:

*«Каждой фазе любой системы в состоянии равновесия соответствует функция  $v, p, t$ , пропорциональная общему объему этой фазы и называемая ее внутренней энергией»* [49, с. 196].

Переходя ко второму началу, Каратеодори указывает, что при всех адиабатических изменениях состояния, исходящих из некоторого произвольно заданного начального состояния (причем одного и того же), нельзя достичь некоторых конечных состояний и что такие «недостижимые» состояния находятся сколь угодно близко к заданному начальному состоянию. Этот факт и положен Каратеодори в основу аксиомы второго начала:

*«В любой окрестности произвольно заданного начального состояния имеются состояния, которые недостижимы произвольным адиабатическим изменением состояния»* [49, с. 196].

Эта аксиома получила в дальнейшем в термодинамической литературе наименование принципа адиабатической недостижимости Каратеодори.

Обе аксиомы послужили отправным пунктом дальнейшего логического анализа основных термодинамических понятий.

Весьма полезным оказалось впервые введенное Каратеодори понятие о квазистатическом процессе:

«Изменение состояния, которое происходит настолько медленно, что разница между производимой внешней работой и ее предельным значением лежит ниже границы наблюдения» [49, с. 200].

Квазистатическое изменение состояния можно рассматривать как ряд равновесных состояний. Каждому такому изменению состояния в многомерном пространстве соответствует определенная кривая.

Каратеодори далее доказывает, что квазистатические адиабатические изменения состояния «простых» систем обратимы. Под «простой» системой Каратеодори понимает особый класс термодинамических систем, удовлетворяющих некоторым условиям. Сюда относятся и обычные системы — газы, жидкости и т. п.

Следует отметить, что четкое разграничение Каратеодори понятий «обратимости» «квазистатичности (равновесности)» само по себе явилось важным фактом, так как в этом вопросе полной ясности не было. Об этом говорит хотя бы тот факт, что Шиллер в своих исследованиях отождествляет оба эти понятия и тем самым упускает из виду истинную связь между понятием обратимости процессов и вторым началом термодинамики.

Затем Каратеодори переходит к тому кругу вопросов, который связан со вторым началом термодинамики.

Каратеодори показывает, что элементарно малое количество энергий можно представить в виде

$$d\varepsilon = DA = Mdx + Ndy.$$

Если правую часть этого равенства умножить на интегрирующий множитель  $\lambda$ , то получается полный дифференциал некоторой функции  $u$ , так что  $du = \lambda [Mdx + Ndy]$ , где  $M$  и  $N$  — функции только  $x$  и  $y$ , соответственно

$$M = f(\tau) \alpha(x) \text{ и } N = f(\tau) \beta(x).$$

Функция  $f(\tau)$  определяется с точностью до постоянного множителя  $C$  и имеет определенный физический смысл: с ее помощью вводится температурная шкала  $t = Cf(\tau)$ , которая называется абсолютной. Константа  $C$  легко находится по двум известным точкам, например точке плавления льда и кипения воды при нормальном давлении.

Таким образом, абсолютная температура Каратеодори (так же как и у его предшественников, Окатова и Шиллера) выступает как интегрирующий делитель для  $dQ$ .

Что касается энтропии, то она вводится как функция, полный дифференциал которой определяется тем же уравнением энергии после того, как оно разделено на интегрирующий множитель, т. е. на абсолютную температуру. Каратеодори определяет энтропию с помощью равенства

$$\eta - \eta_0 = \int_{x_0}^{x_1} \frac{\alpha(x) dx}{C}.$$

Тогда уравнение энергии записывается в виде  $d\varepsilon = t d\eta - DA$ .

Энтропию он называет «координатой состояния» и доказывает ее аддитивность, а также то, что при адиабатических квазистатических процессах она остается постоянной.

Следовательно, проблему существования энтропии Каратеодори свел к математической задаче: к доказательству того, что уравнение элементарно малого количества тепла при квазистатическом процессе всегда имеет интегрирующий делитель (т. е. оно всегда голономно). В простейшем случае двух переменных свойство голономности устанавливается известной теоремой Коши. В общем же случае свойство голономности Каратеодори связал со своей аксиомой об адиабатической недостижимости.

Предложенный метод обоснования термодинамики Каратеодори не считается завершенным. Он указывает, что возможны известные обобщения данной им теории, а также и иные пути ее развития. Однако на пути развития аксиоматики термодинамической теории стоят определенные трудности не только математического характера, которые легко устранимы, но и физического происхождения. Эти трудности связаны с распространением аксиоматического метода на обоснование теории излучения и на термодинамику движущихся сред. Здесь необходимы более общие идеи, которые в конечном счете должны решить всю проблему обоснования термодинамики в целом.

В работе «Об определении энергии и абсолютной температуры с помощью обратимых процессов»<sup>93</sup>, написанной, как об этом говорит Каратеодори, по «приглашению Планка», существенно новых идей не содержится. Главная цель этой работы — изложить в более доступной форме основные результаты рассмотренного выше исследования, которое, по собственному признанию Каратеодори, *«весьма труднодоступно из-за большой общности ее предположений»*<sup>94</sup>.

В рассматриваемой работе Каратеодори особенно подчеркивает роль геометрической интерпретации физических проблем и, в частности, проблем термодинамических. В частности, он пишет:

*«Весьма благоразумно придерживаться того взгляда на геометрию, согласно которому ее можно считать первым разделом математической физики. Эта точка зрения ведет свое начало еще от древности. Можно также указать на Ньютона, который при обосновании своей механики взял геометрию в качестве образца.*

*Весьма характерно, что с небольшой затратой труда можно обосновать и термодинамику точно таким же образом, как геометрию и механику. В этом случае развитый мною метод предполагает:*

1. Проведение мысленных экспериментов, подобно тому как это делают в геометрии, рассматривая воображаемые перемещения фигур в пространстве.
2. Общность соответствующих аксиом, чтобы на них можно было опираться в мысленных экспериментах.
3. Возможность получения непротиворечивых логических заключений из данных предпосылок»<sup>95</sup>.

<sup>93</sup> Впервые опубликовано в Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften. Phys.—Math. Klasse, 1925, SS. 39—47.

<sup>94</sup> Gesammelte Math. Schriften, II, S. 166.

<sup>95</sup> Там же, с. 47.

В трудах Каратеодори второе начало из опытного закона превратилось в абстрактную аксиому об адиабатической недостижимости. При этом основной упор был сделан на принцип существования энтропии и на его обоснование в случае энтропии и связанному с ним понятию необратимости отводилась второстепенная роль. В рамках развитой Каратеодори теории он рассматривался как несущественный в общей трактовке второго начала.

Существенное различие между классическим методом обоснования второго начала, основанного на циклических процессах, и методом Каратеодори заключалось в том, что в первом обоснование энтропии и ее свойства существованию связывались с понятием необратимости, в то время как второй исходил из независимости существования энтропии (и абсолютной температуры) от необратимого характера процессов в природе.

Сам Каратеодори не объяснил эту независимость. Последнее было сделано в ряде работ Т. Афанасьевой-Эренфест, которая провела дальнейшее расчленение второго начала на аксиомы.

Прежде чем рассмотреть ее исследования, укажем на следующее обстоятельство. После опубликования исследований Каратеодори мнения физиков о предложенном им методе обоснования второго начала разделились. Одни физики высказались против «бесполезных и искусственных усложнений» (Планк), к которым приводит предложенное Каратеодори расчленение второго начала на аксиомы. Другие физики (например, Борн и Ланде) видели в аксиоматическом методе путь строгого логического обоснования этого важнейшего закона природы и поэтому пошли по пути популяризации этого метода и придания ему физического смысла.

Приведем некоторые высказывания по этому поводу упомянутых ученых.

М. Планк в работе «Об основании второго закона термодинамики», опубликованной в 1926 г. (см. [7, с. 438]), систематически изложил свои взгляды на обоснование второго начала. Уже неоднократно подчеркивалось огромное значение для термодинамики исследований Планка. Мысль о необходимости более четкого обоснования второго начала возникла у него еще в юношеские годы. Первый опыт в этом отношении он осуществил в уже упоминавшейся диссертации «О втором начале механической теории тепла» (1879). В последующие годы Планк неоднократно обращался к этому вопросу, подчеркивая всякий раз, что независимо от того, какой путь выбран для обоснования второго начала, не следует забывать при этом об опытном происхождении этого закона. Этот момент им отмечался и в курсе термодинамики, где говорилось, что поскольку

*«второе начало термодинамики, так же как и первое, выведено на основании опыта, то о доказательстве второго начала можно говорить лишь в том смысле, что имеется в виду вывести все его содержание из одного простого опытного закона, обладающего несомненной достоверностью».*

*«Мы ставим во главу угла — продолжает он, — следующее положение, как непосредственно найденное опытным путем: невозможно построить периодиче-*

ски действующую машину, вся деятельность которой сводится к поднятию тяжести и охлаждению теплового резервуара» [47, с. 97].

Планк полагал, что всякое доказательство второго начала должно в той или иной форме базироваться на принципе В. Томсона или сводиться к принципу Клаузиуса. Хотя поиски таких доказательств, которые обходились бы без этих или им эквивалентных положений, и предпринимались, успеха они не имели. Планк даже высказал предположение, что вряд ли можно рассчитывать на успех в этом отношении и в дальнейшем.

Именно поэтому он проявил большой интерес к работам Каратеодори, которые, казалось, опровергали его прогноз. Планк весьма критически отнесся к аксиоматике термодинамики.

Упомянутая выше работа «Об основании второго закона термодинамики» посвящена указанной проблеме. Этот вопрос был им также рассмотрен в пятом томе курса теоретической физики, посвященном теории теплоты<sup>96</sup>. Планк подчеркивает важность задачи обоснования второго начала:

*«При том особом положении, которое общая термодинамика занимает в системе теоретической физики, способ обоснования второго ее принципа — энтропии представляется таким же важным, как и вопрос о пределах его применимости к естественным процессам» [7, с. 428].*

Планк указывает, что поскольку всякий принцип, положенный в основу вывода второго начала, заимствован из опыта, то с этой точки зрения наиболее убедительным будет принцип Томсона о невозможности вечного двигателя второго рода:

*«Ибо в то время, как вопрос относительно перпетуум мобиле второго рода экспериментально рассматривался бесчисленное количество раз, никто еще никогда не ставил опытов с целью достижения всех смежных состояний какого-либо определенного состояния адиабатическим путем» [7, с. 439—440].*

*«Несмотря на то что аксиома Каратеодори обладает убедительностью и вытекающие из нее следствия подтверждаются экспериментально, точно так же, как и следствия принципа Томсона, мы должны отдать предпочтение второму в силу следующих обстоятельств.*

1. Аксиома Каратеодори неприменима к естественным процессам, в частности ко всем тем системам (а их преобладающее большинство), к которым относится квазиэргодическая гипотеза. Согласно этой гипотезе, в изолированной системе всякое возможное, согласно закону сохранения энергии, состояние с течением времени действительно достигается с любым приближением. Следовательно, для того чтобы не впасть в противоречие с природой, принцип Каратеодори нуждается в ограничении.

2. Если даже справедливость аксиомы Каратеодори и обеспечена в результате достаточного ограничения его содержания, то это содержание еще остается достаточно узким, так как оно говорит только о недостижимости определенных смежных состояний, не указывая вместе с тем ни одного признака, по которому можно отличить достижимые состояния от недостижимых» [7, с. 438].

Планк приходит к заключению, что принцип адиабатической недостижимости в том виде, как он предложен Каратеодори, не может быть положен в основу второго начала. Для этого нужно было бы прибавить к аксиоме Каратеодори еще одну, независимую аксиому, специально относящуюся к необратимым процес-

<sup>96</sup> См.: Планк М. Курс теоретической физики. М., 1935, т. V, с. 47—55.

сам. В отношении же принципа Томсона не может быть и речи о необходимости подобного дополнения, так как

*«принцип Томсона обобщает принцип Каратеодори вместе с относящимся к нему дополнением в одно целое, и благодаря этому он, поскольку речь идет об обосновании (а не об аксиоматике), приводит к выводу, что раздвоение второго начала есть искусственное и ненужное усложнение»* [7, с. 438].

Поэтому для обоснования второго начала Планк попытался дать такой метод,

*«который обладал бы, с одной стороны, преимуществами вывода Каратеодори, т. е. не нуждался бы в проведении круговых процессов с идеальными газами, но который, с другой стороны, исходил бы из принципа Томсона о невозможности перпетуум мобиле второго рода»*<sup>97</sup>.

В указанном плане он и провел обоснование второго начала. Сочетание аксиомы Каратеодори с принципом невозможности вечного двигателя второго рода привело Планка к следующей формулировке второго начала: *«Невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводилась бы к поднятию некоторого груза и соответствующему охлаждению теплового резервуара»*.

Как следствие, он доказывает положение: *«Всякий происходящий в природе процесс протекает в таком направлении, что сумма энтропии всех участвующих в процессе тел увеличивается»*.

*«Этим,— говорит Планк,— исчерпывается содержание второго закона термодинамики; одновременно подготовлен переход к статистическому определению энтропии»* [7, с. 452].

В ряде своих работ и выступлений Планк постоянно подчеркивает, что понятие необратимости составляет основное содержание второго начала. Поскольку это понятие находится в самой тесной связи с понятием энтропии, то Планк стремится также и к тому, чтобы дать ему наиболее целесообразное определение.

Утверждение Планка, что на понятии обратимости *«студит и падает вся термодинамика»*, составило его credo в отношении второго начала.

Макс Борн занял иную позицию в отношении Каратеодори, чем Планк. Борн и Каратеодори неоднократно обсуждали многие аспекты аксиоматического метода. В результате Борн пришел к выводу, что аксиоматическое направление весьма интересно и перспективно. Между тем теория Каратеодори в том виде, как она изложена самим автором, весьма абстрактна и не физична, поэтому она нуждается в такой обработке, чтобы ее основные положения и выводы были доступны физикам и химикам. Такую обработку теории Каратеодори и произвел Борн, опубликовав в 1921 г. работу *«Критические замечания по поводу традиционного изложения термодинамики»*. В работе Борн указывает, что физики на исследование Каратеодори не обратили внимания.

*«Это отчасти связано с абстрактным, нацеленным на возможно большую общность изложением, отчасти с изданием, где работа была опубликована,—*

<sup>97</sup> Планк М. Курс теоретической физики, т. V, с. 45.

писал Борн.— Большинство физиков не обратило внимания на исследование по термодинамике, помещенное в «Математических анналах», в котором даже не упоминаются циклические процессы. Но работа заслуживает того, чтобы с ней познакомиться, и не только для лучшего уяснения основных понятий, но и ради тех преимуществ, которыми новое изложение обладает с педагогической точки зрения.

Чтобы облегчить изучение работы Каратеодори, я хочу попытаться представить ее основные мысли в достаточно простом виде. Известно, что термодинамика в том виде, в каком ее создали великие мастера, обладает большой интеллектуальной привлекательностью и очень прочно утвердилась в сознании физиков. Несмотря на это, быть может, новое изложение завоюет себе друзей: пусть оно лишено тех удивительных озарений, которые точно волшебством приводят нас от простых опытных фактов к основным положениям, зато оно лучше «просматривается» и пользуется «нормальной» математикой, которую каждый учил» [49, с. 224—225].

Далее Борн последовательно излагает ход мыслей Каратеодори, сделав основной упор на объяснение физической сущности его понятий и определений.

Отметим, в частности, следующий момент. Борн формулирует принцип Каратеодори в форме: «В любой окрестности любого состояния имеются соседние состояния, недостижимые из него адиабатическим процессом», — и указывает:

«Отсюда с помощью математических соображений следует, что пфефферова форма  $dQ$  (дифференциал количества тепла) всегда имеет интегрирующий делитель, из чего легко получаются формулы термодинамики, тогда как традиционная теория лишь здесь приводит в движение мощный аппарат своих циклов» [49, с. 247].

Таким образом, в работе Борна абстрактные идеи Каратеодори были переведены на физический язык и изложены в более доступной и понятной форме. В последующие годы Борн в ряде своих книг, посвященных общезначимым и методологическим вопросам, неоднократно возвращался к оценке аксиоматического метода, подчеркивая всякий раз, что подобное обоснование термо-

Борн Макс  
(1882—1970)

Немецкий физик-теоретик. Родился в Бреславле. Образование получил в ряде университетов — Геттингене, Цюрихе, Гейдельберге (1900—1907). С 1915 г. профессор Берлинского университета, с 1921 г. — Геттингенского. В 1933 г. эмигрировал в Англию, заняв кафедру теоретической физики в Кембридже, а с 1936 г. — в Эдинбурге, где работал до 1953 г. Лауреат Нобелевской премии по физике 1954 г.

В истории термодинамики представляют интерес его работы по логическому обоснованию второго начала в духе Каратеодори и методологии термодинамики.





динамики является приемлемым со всех точек зрения. Так, он писал в одной из книг:

*«Часто говорят, что классическое обоснование второго начала значительно проще обоснования, предложенного Каратеодори, поскольку в последнем используются весьма абстрактные понятия, вроде пфефферовых форм. Такая точка зрения ошибочна, поскольку принцип Каратеодори не является формальной математической теорией, а представляет собой следствие наблюдения того факта, что в окрестности некоторого заданного состояния существуют недостижимые состояния»*<sup>98</sup>.

В другом месте он прямо говорит, что считает проявлением консерватизма то обстоятельство, что большинство учебников излагают только классический способ обоснования второго начала.

Первым учебником, в котором обоснование второго начала проведено аксиоматическим методом (в духе Борна), явился цитированный выше «Курс термостатики» Ван-дер-Ваальса и Констамма. Признавая, что *«гениальные исследования Карно и Клаузиуса принадлежат к лучшим достижениям, которыми гордится наша наука»*, оба автора тем не менее считают:

*«Как ни велико наше восхищение этой работой, мы все же не должны упускать из виду, что она вряд ли удовлетворяет требованиям строгого реального вывода. Логически ясным ходом доказательства никоим образом не является»* [7, с. 117].

Они присоединяются к мнению Борна относительно аксиоматического метода.

### Дальнейшее развитие аксиоматического метода Афанасьевой-Эренфест

В противоположность мнению Планка Т. А. Афанасьева-Эренфест высказалась за дальнейшее расчленение второго начала на аксиомы. Свои взгляды она изложила в работах «К аксиоматике второго начала термодинамики»<sup>99</sup> (1925) и «Необратимость, односторонность и второе начало термодинамики»<sup>100</sup> (1928), -Итог своим исследованиям в этой области она подвела к монографии «Основы термодинамики»<sup>101</sup> (1956).

Афанасьева-Эренфест отмечает:

*«Несмотря на всю важность второго начала как в технике, так и в естествознании, логическое обоснование этого закона далеко неудовлетворительно»*<sup>102</sup>.

Со времени Клаузиуса второе начало представлялось как утверждение о возрастании энтропии при протекании реальных процессов. С другой стороны, в работах Шиллера и Каратеодори основное содержание второго начала было сведено к утверждению о существовании интегрирующего делителя для элемента тепло-

<sup>98</sup> Born M. Natural Philosophy of cause and chance. Oxford, 1949, p. 143.

<sup>99</sup> См.: Zeitschrift. f. Phys., 1925, Bd. 33, S. 933; Bd. 34, S. 638.

<sup>100</sup> См.: Журнал прикладной физики, 1928, т. V, в. 3—4, с. 3—29.

<sup>101</sup> См.: Afanasjewa-Erenfest T. Die Grundlagen der Thermodynamik. Leiden, 1956.

<sup>102</sup> ЖПФ, т. V, с. 4.

ты  $dQ$ . Кроме того, статистическая трактовка второго начала превращала второе начало из положения, имевшего абсолютный смысл, в утверждение чисто вероятностное. Следовательно, говорит Афанасьева-Эренфест, «основные положения, лежащие в основе второго начала, необходимо подвергнуть более тщательному логическому анализу».

Анализ, проделанный Каратеодори, нельзя признать последовательным до конца, поскольку термодинамика квазистатических процессов должна строиться без каких-либо ссылок на нестатические процессы, что не получило своего отражения в аксиоматическом методе Каратеодори. Любой реальный процесс представляет собой последовательность неравновесных состояний. Такие процессы называются нестатическими, и вопрос об их обратимости нуждается в дополнительном исследовании.

Существование интегрирующего делителя уравнения  $dQ=0$  является важным фактом, однако сам по себе принцип адиабатической недостижимости еще далеко не охватывает всего содержания второго начала.

Афанасьева-Эренфест проводит дальнейшее расчленение второго начала и устанавливает четыре аксиомы, в своей совокупности составляющие содержание второго начала для квазистатических процессов. Квазистатический процесс нельзя отождествлять с обратимым процессом.

I. Если на бесконечно малом пути, соединяющем два бесконечно близких состояния термически однородной системы,  $dQ=0$ , то между этими состояниями невозможен никакой чисто адиабатический квазистатический путь.

II. Существует только одна форма равновесной тепловой связи — это связь при равных температурах.

III. Интеграл  $\oint (1/T) dQ$ , взятый по замкнутому пути, всегда равен нулю.

IV. Интегрирующий делитель  $f(\tau)$  выражения  $dQ$  при положительных значениях  $\tau$  имеет один и тот же знак.

В пределах только квазистатических процессов для обоснования принципа Томсона (невозможность перпетуум мобиле второго рода) достаточно первых трех аксиом. Что касается четвертой

---

*Афанасьева-Эренфест Татьяна Алексеевна*  
(1876—1964)

Родилась в Киеве. В 1900 г. окончила математическое отделение физико-математического факультета Высших бестужевских курсов. В 1902 г. командирована в Геттингенский университет, где слушала лекции Д. Гильберта и Ф. Клейна. Там же она познакомилась со своим будущим мужем, выдающимся физиком Паулем Эренфестом, вместе с которым в 1912 г. уехала в Голландию.

Ей принадлежат важные исследования в области термодинамики, теории подобия и анализа размерностей. Афанасьева-Эренфест — один из основоположников аксиоматического метода обоснования термодинамики.

аксиомы, то она нужна (вместе с тремя первыми) для обоснования второго начала в формулировке Клаузиуса.

Сформулированные выше аксиомы приводят Афанасьеву-Эренфест к четырем эквивалентным формулировкам второго начала для квазистатических процессов. Так, например, одна из них гласит: *«Во всяком квазистатическом круговом процессе невозможно превращение тепла в работу без того, чтобы некоторое количество тепла не перешло от тела более нагретого к телу менее нагретому»*<sup>103</sup>.

Что касается нестатических процессов, то в этом случае для обоснования второго начала необходимо к четырем аксиомам присоединить еще две.

V. Нестатические процессы происходят в направлении выравнивания параметров. Если какой-либо параметр в различных точках системы имеет разные значения и притом так, что это нарушает равновесие, то следующий за этим процесс происходит в направлении, обратном направлению выравнивания параметров.

VI. Нестатические процессы не могут быть обратимы.

Афанасьева-Эренфест, как упоминалось выше, не соглашалась с точкой зрения Планка о том, что основным во втором начале является понятие необратимости. В рассмотренной работе она писала, что «логическая связь необратимости с невозможностью перпетуум мобиле второго рода иная, чем это принято думать». В другом месте<sup>104</sup> она специально рассмотрела планковскую трактовку второго начала его «Термодинамики», где настаивала на целесообразности расчленения второго начала на аксиомы:

*«По моему мнению, было бы целесообразно учение о свойствах тел в состоянии равновесия, которые ведь и составляют главный объект уравнений термодинамики, строить на рассмотрении одних только квазистатических процессов, выделяя вопросы о нестатических процессах и... необратимости в особую главу»*<sup>105</sup>.

### Возражения против аксиоматического метода

Рассмотрим некоторые из возражений против аксиоматического метода, выдвинутые главным образом советскими физиками.

Прежде всего следует указать К. А. Путилова, которому советская термодинамическая литература многим обязана. В своих «Лекциях по термодинамике» он, критикуя идеи Каратеодори и Афанасьеву-Эренфест и считая ненужной замену физически ясных формулировок второго начала абстрактными аксиомами, писал:

*«Я всецело разделяю отрицательный взгляд Планка на предложение Каратеодори заменить физически ясные формулировки второго начала довольно абстрактной аксиомой об адиабатной недостижимости, ценной только в том отношении, что она прозрачно обеспечивает голономность уравнения для элемента тепла».*

<sup>103</sup> ЖПФ, т. V, с. 6.

<sup>104</sup> См.: Афанасьева-Эренфест Т. А. К трактовке второго начала термодинамики в курсе Планка.— ЖПФ, т. V, с. 15.

<sup>105</sup> ЖПФ, т. V, с. 117.

«Т. А. Афанасьева-Эренфест ссылается на «неясность», которую она усматривает в том, что одно и то же начало (второе начало) представляется в двух совершенно различных обликах: 1) как утверждение существования интегрирующего множителя для  $dQ$  и 2) как утверждение о неуклонном возрастании энтропии при реальных адиабатических процессах...

Я думаю, что в любой дисциплине, которая построена дедуктивно, можно указать небольшое число примеров, когда из одного какого-либо принципа выводятся утверждения, между которыми трудно или даже невозможно установить логическую связь, если отказаться рассматривать эти утверждения как следствия общего исходного принципа. Поступая подобным образом, можно измыслить множество «неясностей», разбор которых будет представлять собой совершенно бесполезное усложнение науки»<sup>106</sup>.

Путилов предложил свой метод обоснования термодинамики,

«который, будучи в должной степени строг и по возможности свободен от логических несовершенств, приводил бы вместе с тем к возможно более отчетливому представлению о физическом смысле термодинамических величин»<sup>107</sup>.

В таком же примерно духе высказывается А. А. Гухман, хотя и в не столь категорической форме. Определяя современную термодинамику как науку о некоторых наиболее основных и наиболее общих макроструктурных свойствах материи, он отмечает, что термодинамика

«в своих основах несет на себе следы тех исторических наслоений, которые образовались в процессе ее постепенного роста. Многие из ее вопросов, которые вначале казались очень сложными и перерастали даже в проблемы, позже смогли быть решены в свете другого круга идей...»<sup>108</sup>.

Переходя к оценке аксиоматического метода и, в частности, работ Каратеодори, Гухман пишет: «Возникает, однако, вопрос — надо ли действительно считать необходимым (и целесообразным) столь сложное обоснование этого факта (возможность представления элемента тепла  $dQ$  в форме произведения  $TdS$ .— Я. Г.)...

Обладают ли эти, несомненно, строгие и законченные в себе построения реальными преимуществами в отношении убедительности и физической содержательности...

В этом порядке идей придется признать, что проблема «существования» энтропии имеет для нас скорее историческое, чем методологическое значение. Происхождение этой проблемы понятно, но нет никаких логических оснований к тому, чтобы ставить количество теплоты в какое-то особое положение по отношению к воздействиям иного рода».

И. Р. Кричевский в своей книге «Понятия и основы термодинамики», хотя и рассматривает аксиоматический метод, тем не менее замечает:

«Как в выводах, так и при подробном изложении ничего действительно нового не получается»<sup>109</sup>.

<sup>106</sup> Путилов К. А. Лекции по термодинамике. М., 1939, вып. II, с. 37, 38.

<sup>107</sup> Там же, с. 41.

<sup>108</sup> Гухман А. А. Об основаниях термодинамики. 1947, с. 90.

<sup>109</sup> Кричевский И. Р. Понятия и основы термодинамики. М., 1962, с. 266.

При этом, — говорит он далее, — никак нельзя согласиться с доводами одного из сторонников аксиоматического метода (Р. Айзеншитца. — Я. Г.), который писал:

*«Пионеры термодинамики формулировали второе начало в терминах индикаторных диаграмм тепловых машин. Циклы были использованы для выражения основных законов... В этом стандартном подходе к термодинамике явления природы излагаются как следствие инженерного опыта. Для устранения подобной аномалии необходимо вывести свойства вещества при термическом равновесии из лабораторных экспериментов вне связи с технологическими понятиями»<sup>110</sup>.*

Это «какой-то непонятный термодинамический снобизм!» — восклицает Кричевский.

Последователями аксиоматического метода обоснования термодинамики являются и некоторые другие ученые, работающие в области термодинамики. Так, Н. Белоконь на основе критического обзора работ Шиллера, Каратеодори и Афанасьевой-Эренфест, приходит к заключению, что все классические формулировки второго начала представляют этот закон как объединенный принцип существования и возрастания энтропии. Вывод его таков:

*«Построения принципа существования энтропии в рамках второго начала классической термодинамики на основе постулатов необратимости ошибочны и содержат ряд неявных и совершенно нестрогих допущений»<sup>111</sup>.*

Оригинальный метод обоснования второго начала был предложен М. А. Леонтовичем. Он основан на совокупности идей В. Томсона и Каратеодори. Его формулировка второго начала гласит: *«Невозможно такое устройство, в результате действия которого производилась бы положительная работа только за счет охлаждения одного тела без каких-либо других изменений»<sup>112</sup>.*

В 1959 г. Г. Фальк (профессор физики Высшей технической школы в Карлсруэ) и Г. Юнг (профессор Высшей технической школы в Аахене) в аксиоматизации термодинамики пошли еще дальше своих предшественников. В соответствии со смыслом аксиоматики как совокупности положений и теорем, из которых вся теория (в данном случае термодинамика) должна быть выведена чисто дедуктивным путем, они предложили свою систему термодинамической аксиоматики, которая, по их мнению, открывала возможность логического обоснования всей термодинамики в целом<sup>113</sup>.

Не вдаваясь в разбор весьма абстрактных построений этих авторов, приведем лишь их формулировки первого и второго начал. Первое начало:

<sup>110</sup> Кричевский И. Р. Понятия и основы термодинамики. М., 1962, с. 266.

<sup>111</sup> Белоконь Н. И. Термодинамика. М., 1954, с. 187.

<sup>112</sup> Леонтович М. А. Введение в термодинамику. М., 1951.

<sup>113</sup> См.: Falk G. Die Rolle der Axiomatik in der Physik, erläutert am Beispiel der Thermodynamik. Die Naturwiss., 46, 1959, N. 16, S. 481. См. также: Falk G. und Jung H. Axiomatik der Thermodynamik, Handbuch der Physik. Berlin, 1959, Bd. III/2, SS. 119—175.

*«Каждая физическая система обладает взаимодействием энергетической изоляции, структура которой разрешает построение метрической переменной  $v(z)$  — энергии системы».*

Второе начало:

*«Каждая физическая система обладает взаимодействием — адиабатической изоляцией, свойства которой эквивалентны следующим положениям:*

- 1. Она позволяет построение метрической энтропии  $S(z)$ .*
- 2. Она дает эмпирическую энтропию  $\sigma(z)$ , которая при переходах под адиабатической изоляцией никогда не убывает.*
- 3. Она указывает на то, что  $S$  — монотонная функция от  $\sigma$ ».*

Нет необходимости противопоставлять аксиоматический метод обоснования термодинамики классическому. В каждом из них имеются свои положительные стороны и свои недостатки. Поэтому нравы те ученые, которые пытаются найти такой способ обоснования, который был бы свободен от недостатков классики и вместе с тем учитывал бы изящество и строгость аксиоматики.

Отметим еще раз, что появление аксиоматики явилось следствием общей тенденции в развитии теоретического естествознания первых десятилетий текущего века, а именно тенденции, связанной с развитием и проникновением в физические науки методов абстрактной математики, в частности геометрии.

Дискуссии, возникшие в связи с появлением и развитием аксиоматики термодинамики, внесли важный вклад в эту науку. Они способствовали возникновению интереса к более глубокому осмыслению ее основных понятий и законов в рамках феноменологической теории.

Аксиоматика термодинамики позволила также глубже вникнуть и понять вопрос о границах термодинамического метода, что весьма важно в методологическом отношении.

С момента открытия второго начала в течение всего XIX в. термодинамика развивалась на основе двух основных законов — первого и второго начал. При этом применение второго начала к конкретным физическим и химическим системам основывалось на использовании энтропийного интеграла Клаузиуса, вычисление которого всегда было связано с некоторой неопределенной константой. Это обстоятельство вводило в термодинамические соотношения элемент неопределенности. Таким образом, перед учеными, работавшими в области термодинамики, возникла важная задача — найти способ определения энтропийной константы.

Решение этой задачи было впервые получено Нернстом, исследования которого находятся в тесной связи с поисками меры так называемого химического средства. Важнейшим направлением в развитии общих принципов термодинамики в течение первой трети текущего столетия явился круг экспериментальных и теоретических исследований, выполненных как учеными школы Нернста, так и другими учеными, работы которых в той или иной степени примыкали к указанному направлению.

К этому времени важное практическое значение получили две проблемы: вопросы химического равновесия в газовых смесях и поведение вещества (его теплофизических констант, в частности)

при температурах, близких к абсолютному нулю. Первая проблема стимулировалась, в частности, работами о связанном азоте, вторая — развитием методов получения низких температур. Обе эти проблемы в конечном итоге привели В. Нернста к открытию третьего начала термодинамики, которое в течение многих лет являлось объектом обсуждения и оживленной полемики.

## § 21. Открытие третьего начала термодинамики

### Предыстория тепловой теоремы Нернста

Выше уже указывалось, что исследования Нернста были связаны с поисками меры химического сродства.

В 1718 г. французский химик Э. Жоффруа выдвинул теорию избирательного сродства, в основе которой лежало допущение, что мерой сродства является способность веществ замещать друг друга в химических соединениях. Эта теория была весьма распространена в XVIII в.

В начале XIX в. К. Бертолле показал, что химическое сродство зависит от массы реагирующих веществ и от условий протекания химической реакции.

С развитием учения об электричестве и особенно после замечательных открытий Гальвани и Вольты стала развиваться электрическая теория химического сродства (Дэви, Гроттгус, Берцелиус и др.), которая имела немало последователей. Однако никто из указанных авторов не дал способа количественного определения меры химического сродства.

Положение существенно изменилось после открытия закона сохранения и превращения энергии. Вопрос о количественной мере химического сродства теперь из области догадок становится на прочный научный фундамент. В работе Гельмгольца «О сохранении силы» уже содержится намек на возможность использования для этой цели тепловых эффектов реакций. Но только в 1852 г. в связи с успехами термохимии датский химик Ю. Томсен в отчетливой форме высказал мысль о том, что в качестве меры химического сродства можно взять именно тепловой эффект реакции. В одной из своих работ он писал по этому поводу:

*«Когда тело падает, оно производит известный механический эффект, стоящий в определенном отношении к весу тела и пройденному пространству. При химических реакциях, протекающих в обычном направлении, также получается известный эффект, но здесь он обнаруживается в форме выделяющегося тепла. Выделение тепла служит мерой развиваемой при реакции химической силы».*

Исходя из этих соображений, Томсен сформулировал принцип, названный им «принципом максимального количества тепла»:

*«Из числа возможных реакций будет протекать та, которая сопровождается выделением максимального количества тепла» [37, с. 9].*

В 1865 г. приступил к термохимическим исследованиям выдающийся французский ученый П. Бертло. Изучая химические реакции

с точки зрения сопровождающих их тепловых эффектов, Берто, подобно Томсену, также пришел к выводу, что тепловые эффекты реакции должны являться мерой химического сродства. Он сформулировал принцип «максимальной работы»:

*«Каждое химическое превращение самопроизвольно протекает в том направлении, которому соответствует максимум выделенного тепла»* [37, с. 10].

Оба принципа, по существу, не отличались друг от друга и в дальнейшем получили название принципа Берто—Томсена. Указанный принцип сыграл известную роль в начальный период развития химической термодинамики и послужил отправным пунктом последующих исследований.

Вскоре после открытия эндотермических реакций Томсен согласился с мнением тех ученых, которые указывали, что «принцип максимального количества тепла» не является универсальным. Берто же, напротив, настаивал на признании его универсальности.

Правильное решение вопроса о мере химического сродства было дано в 1883 г. знаменитым голландским физико-химиком Вант-Гоффом. Он показал, что принцип Берто—Томсена в общем случае приводит к парадоксальному выводу, что всякая самопроизвольно протекающая реакция должна быть экзотермической. Проведя термодинамический анализ вопроса, Вант-Гофф пришел к выводу, что *химические реакции будут самопроизвольно протекать в таком направлении, в котором происходит уменьшение свободной энергии системы*. Одновременно будет изменяться и энтропия системы.

В итоге всех этих исследований на первый план в качестве меры химического сродства вышла энтропия. Именно на эту сторону проблемы обратил впервые внимание Ле Шателье. Он писал в своем труде «О химическом равновесии»: *«Весьма вероятно, что постоянная интеграции, как и другие коэффициенты дифференциального уравнения, является функцией некоторых физических свойств реагирующих веществ. Определение природы этой функции привело бы к полному познанию закона равновесия. Независимо от новых опытных данных оно позволило бы a priori познать полные условия равновесия, соответствующие определенной химической реакции. Но до сих пор не удалось определить точную природу этой постоянной»* [37, с. 75]. Определить эту энтропийную константу пытались многие ученые, однако их попытки не увенчались успехом.

### Тепловая теорема Нернста. Третье начало термодинамики

Первоначально работы были сконцентрированы вокруг одного вопроса: проведения тщательных измерений удельных теплоемкостей твердых тел при низких температурах. Хотя подобные измерения уже проводились раньше, например Дьюаром и Тильденом, они не носили систематического характера и не отличались достаточной точностью, а температуры были весьма далеки от абсолютного нуля. Поставив своей задачей измерение теплоемкости твер-



дых тел вблизи абсолютного нуля температур, Нернст и его сотрудники Линдеман, Корейф и другие прежде всего разработали соответствующую аппаратуру и методику измерений. В частности, они сконструировали новые типы калориметров, специально предназначенных для работы при очень низких температурах. Проведя многочисленные измерения, Нернст и его сотрудники пришли к заключению, что *теплоемкость всех твердых тел при температурах, близких к абсолютному нулю, становится исчезающе малой.*

Рассмотренный круг вопросов, относящихся к начальному периоду исследований, связанных с открытием тепловой теоремы, был опубликован Нернстом в 1906 г. в трудах Геттингенского общества точных наук<sup>14</sup>. Работа называлась «О вычислении химического равновесия из термических измерений» и вызвала большой интерес среди физиков, поскольку общепризнанной была та точка зрения, что теплоемкость при постоянном объеме и абсолютном нуле должна иметь конечное, отличное от нуля значение. Это следовало из классических представлений. Любопытно отметить, что в силу исторической случайности годом позже была опубликована основополагающая работа А. Эйнштейна о квантовой теории теплоемкости твердых тел, из которой следовало, что действительно при  $T=0$  должно быть  $c_V=0$ . Так неожиданно тепловая теорема Нернста получила подтверждение с точки зрения совершенно новых по тому времени представлений.

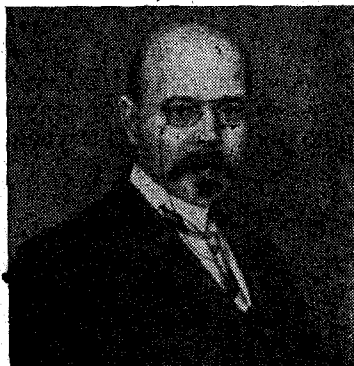
В своих исследованиях Нернст не пользовался понятием энтропии, которое он считал неясным и потому попросту не любил его. Планк же, напротив, считал это понятие одним из важнейших в термодинамике. Поэтому, когда он познакомился с исследованиями Нернста, то прежде всего попытался видоизменить формулировку тепловой теоремы таким образом, чтобы с ней было связано понятие энтропии.

---

*Нернст Вальтер Герман*  
(1864—1941)

Немецкий физико-химик. Образование получил в университетах Цюриха, Берлина и Вюрцбурга. С 1890 г. приват-доцент Геттингенского университета, с 1905 г. профессор Берлинского университета, с 1924 по 1933 г. директор Физического института этого университета. Лауреат Нобелевской премии по физике 1920 г.

В истории термодинамики остался как автор исследований по вопросам электрохимии и теории растворов, главным образом «теплого закона Нернста», лежащего в основе третьего начала термодинамики.



При этом Планк исходил из того факта, что при постоянных температуре и давлении убыль свободной энергии  $\Delta F$  как раз равна работе химических сил  $A$ , т. е.  $A = -\Delta F$ , или

$$A = F_1 - F_2.$$

Тогда из уравнения Нернста

$$\lim_{T=0} \left( \frac{dA}{dT} \right)_V = 0$$

вытекает

$$\lim_{T \neq 0} \left[ \left( \frac{dF_1}{dT} \right)_V - \left( \frac{dF_2}{dT} \right)_V \right] = 0.$$

Но, с другой стороны, известно, что

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S,$$

и, таким образом, тепловой теореме Нернста можно придать следующую форму:

$$\lim_{T=0} (S_2 - S_1) = \lim_{T=0} \Delta S = 0.$$

Последнее означает, что «вблизи абсолютного нуля все процессы протекают без изменения энтропии».

Отмечая далее, что когда величина энтропии или аналогичной величины установлена для какой-либо определенной модификации вещества, то для нахождения ее значения для какой-либо иной модификации необходимо создать между ними непрерывный переход через какую-либо промежуточную область. Однако, предлагает Планк, подобные непрерывные переходы во многих случаях не могут быть осуществлены, поскольку они часто проходят через области лабильных состояний. Следовательно, нельзя выводить заключений о термодинамических свойствах одной модификации непосредственно по свойствам другой.

«Этот пробел,— говорит он далее,— в теории восполняется теоремой, сформулированной В. Нернстом в 1906 г. и прочно установленной всеми исследованиями, проведенными до настоящего времени. Согласно этой теореме, при убывании температуры до абсолютного нуля энтропия каждого химически однородного вещества конечной плотности стремится к определенному предельному значению, не зависящему от давления, агрегатного состояния и химической модификации» [47, с. 291].

Нернст дал высокую оценку расширенной формулировке своей теоремы:

«Планк,— первый теоретик,— писал он,— подробно занявшийся моим тепловым законом, дал превосходное изложение этого закона в последних изданиях своего учебника «термодинамики» [37, с. 4].

И действительно, вскоре стала ясна большая плодотворность планковской трактовки. Было показано, что, как следствие, из нее вытекало равенство нулю теплоемкостей  $c_p$  и  $c_v$  при  $T=0$ , коэф-

<sup>114</sup> Первое сообщение было сделано Нернстом на семинаре этого общества 23 декабря 1905 г.

фициента расширения химически однородного твердого или жидкого тела при том же условии и т. д. Все эти выводы были подтверждены затем экспериментально.

Поскольку тепловая теорема Нернста не вытекала из первых двух начал термодинамики, а была сформулирована как независимый принцип, то Нернст предложил рассматривать ее (а также вытекающий отсюда принцип недостижимости абсолютного нуля) как новый закон природы — третье начало термодинамики. Наиболее общим выражением этого закона явилась его расширенная формулировка, данная Планком.

### Принцип недостижимости абсолютного нуля. Дискуссия о перспективах развития термодинамики

Нернст продолжал работать над экспериментальным и теоретическим обоснованием своей тепловой теоремы и в последующие годы. В 1912 г. он выдвинул принцип недостижимости абсолютного нуля, сформулировав его в статье «Термодинамика и удельная теплоемкость»<sup>115</sup>. Согласно этому принципу, *«не существует такого протекающего в конечных измерениях кругового процесса, при котором тело охладилось бы до абсолютного нуля»*. Здесь необходимо отметить следующее. Как указывалось выше, классическая теория приводила к выводу, что при абсолютном нуле теплоемкость тел не может быть равна нулю. Отсюда делали вывод, что абсолютный нуль недостижим ни при каких условиях. Теоретическое рассмотрение вопроса приводило к заключению, что для достижения абсолютного нуля температуры источник работы должен был бы затратить бесконечно большое количество работы, что невозможно.

Однако после создания квантовой теории теплоемкости положение в этом вопросе изменилось: поскольку эта теория приводила к однозначному выводу о равенстве нулю теплоемкости при  $T=0$ , то казалось, что абсолютный нуль достижим, если надлежащим образом провести соответствующий термодинамический процесс.

Вот тут-то против подобного заключения и выступил Нернст со своим принципом недостижимости абсолютного нуля, который он высказал в качестве постулата, обосновав его мысленным экспериментом, основанным на тепловой теореме и втором начале термодинамики.

Его предположение о невозможности достижения абсолютного нуля температуры оказалось справедливым, однако оно не вытекало из второго начала термодинамики и являлось следствием третьего начала.

Все три начала термодинамики Нернст сформулировал в следующей отрицательной форме:

<sup>115</sup> См.: Nernst W. Thermodynamik und spezifische Wärme. Berliner Berichte, 1912, S. 134.

«1. Нельзя построить машину, которая непрерывно создавала бы теплоту или внешнюю работу из ничего.

2. Невозможно построить машину, которая непрерывно превращала бы теплоту окружающей среды во внешнюю работу.

3. Нельзя изобрести приспособления, отнимающего нацело всю теплоту, т. е. охлаждающего тело до температуры абсолютного нуля» [37, с. 84].

В 1918 г. Нернст подвел итоги исследований своей школы, посвященных третьему началу термодинамики, в монографии «Теоретические и опытные основания нового теплового закона», в которой дал развернутый анализ тепловой теоремы и связанных с ней вопросов. Рассмотрел он здесь также и дискуссионные вопросы. Он признал справедливость критических замечаний и подчеркнул, что считает свой тепловой закон независимым от первых двух начал термодинамики. Именно это обстоятельство дает ему основание принять его в качестве третьего начала:

«Подобно обоим тепловым началам классической термодинамики,— писал Нернст,— и мое начало является квинтэссенцией большого опытного материала, частью положительного, частью отрицательного характера. Теоретические доказательства, основанные на более или менее произвольных гипотезах, дают только косвенные подтверждения. В особенности выводы молекулярной теории, что иногда упускалось из виду и выдающимися теоретиками, не могут служить для исправления законов термодинамики, а скорее должны сами приспособляться к этим законам. Но будет полезно наряду с принципом невозможности перпетуум мобиле (первый закон термодинамики) и принципом невозможности тепловых машин, которые постоянно превращали в работу теплоту окружающей среды (второй закон термодинамики), поставить принцип недостижимости абсолютного нуля (новый тепловой закон)» [37, с. 199].

В связи с этим Нернст ставит вопрос о перспективах дальнейшего развития термодинамики как науки:

«Можно ли считать, что термодинамика доведена теперь до окончательного завершения, или нас ждут в дальнейшем новые тепловые законы?»

«Я думаю, что на этот вопрос можно дать только один и притом вполне уверенный ответ; именно тот, что если наш тепловой закон по своей универсальности и точности может быть поставлен, как я надеюсь, мне удалось показать, третьим наряду с двумя уже имеющимися законами, то четвертого или еще дальнейших основных законов быть не может...

Термодинамика, возможно, исчерпывается, ибо теперь, зная функцию энергии, мы любой процесс природы можем рассчитать вполне точно» [37, с. 200].

Дальнейшее развитие термодинамики, согласно Нернсту, должно представляться как раскрытие закономерностей, которым подчиняется энергия: «Этим точно очерчивается круг тех вопросов, разрешая которые термодинамика будет развиваться дальше, если не в смысле принципов, то в смысле практических применений» [37, с. 200].

В своем прогнозе развития термодинамики Нернст ошибся. Однако благодаря его авторитету мнение о завершенности термодинамики, о том, что ее развитие закончилось, мало-помалу стало распространяться среди физиков. Это мнение, казалось бы, находило свое подтверждение и в том факте, что в течение длительного промежутка времени с момента открытия Нернста не было получено в термодинамике равноценных результатов.

И еще одно обстоятельство способствовало распространению

точки зрения Нернста. Дело в том, что к 30-м годам значительных успехов в своем развитии достигла статистическая теория равновесных состояний — статистическая термодинамика. Многим физикам казалось, что эта теория перекрывает термодинамику, превращая ее, по сути дела, во второстепенную науку. Именно этот неверный взгляд на соотношение между феноменологической теорией и статистикой также способствовал распространению мнения о завершенности термодинамики.

Авторы и приверженцы подобных рассуждений упускали из виду диалектику развития науки вообще. Они не учли того факта, что в любой области знания процесс познания бесконечен, что развитие науки в целом и ее отдельных областей происходит неравномерно, подчас скачкообразно. За длительным периодом непрерывного развития может следовать процесс относительно медленного развития или даже застоя. Но и в этот период не угасает работа мысли: постепенное накопление фактов, иногда, казалось бы, малозначительных, рано или поздно приводит к новому качественному скачку.

*«Величайшей ошибкой, которую, кстати, очень легко сделать, было бы мнение о том, что современные представления науки являются окончательными... Мы никогда не должны забывать (история наук это доказывает), что каждый успех нашего познания ставит больше проблем, чем решает...»*<sup>116</sup>.

Эти слова крупнейшего современного физика Луи де Бройля не следует забывать, давая оценку состояния и перспектив развития любой области науки.

Одним из первых физиков, выступивших против концепции завершенности термодинамики, был К. А. Путилов. Еще в 30-х годах он указывал:

*«Весьма распространено заблуждение, что развитие термодинамики якобы закончилось и будто бы нет уже оснований рассчитывать на ее дальнейший крупный прогресс»*<sup>117</sup>.

Путилов отмечал, что в термодинамике имеется достаточно много областей, которые находятся в совершенно зачаточном состоянии (термодинамика сжатых газов, биологических процессов и т. п.) и еще ждут своих исследователей.

М. Борн, уже в 50-х годах, давая обзор развития физики за последние полвека [4, с. 208], также говорил, что в этот период (начало XX в.) термодинамика с ее известными тогда двумя фундаментальными принципами

*«рассматривалась как законченная. Но эта самодовольная убежденность была здесь также неверна, как и во многих других случаях».*

Борн отмечает: *«Прогресс и успех в обычной механике, теории упругости, акустике, гидро- и аэродинамике, термодинамике, электродинамике и оптике достаточно эффективны»* [4, с. 211—212].

<sup>116</sup> Луи де Бройль. По тропам науки. М., 1962, с. 317.

<sup>117</sup> Путилов А. К. Лекции по термодинамике. Изд. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. М., 1939, вып. I, с. 5.

## Расширение формулировки третьего начала. Работы Ф. Зимона

После работ Нернста и его школы<sup>118</sup> третье начало термодинамики анализировалось с различных точек зрения. Оно рассматривалось с точки зрения статистических представлений; с точки зрения квантовой теории, а также проверялось выполнение этого закона в различных случаях. Справедливость этого закона была предметом многочисленных дискуссий и работ на протяжении ряда лет. Уже сам Нернст указывал на то обстоятельство, что тепловая теорема находится в противоречии с общепринятой точкой зрения на газовые законы. Дело в том, что энтропийная константа для газов не должна быть равна нулю, если полагать неограниченной справедливость газовых законов. Но тогда теорема Нернста для газов несправедлива. Если же предполагать применимость ее к газообразному состоянию вещества, то следует признать, что газовые законы перестают выполняться, быть пригодными при низких температурах для идеальных газов. Для объяснения возникшей ситуации, с тем чтобы тепловая теорема сохранила за собой право быть универсальной, Нернст развил свою теорию «вырождения газа», которая имеет лишь исторический интерес. Проблема была решена только в 1924 г. А. Эйнштейном, разработавшим квантовую теорию идеального газа.

Следует отметить, что еще в 1911 г. сам Нернст сделал попытку рассмотреть свой закон с квантовой точки зрения. Формулировка третьего начала в той форме, какую ей придали Нернст и Планк, как показали дальнейшие исследования, оказалась ограниченной, не охватывающей всех случаев. Необходимость дополнения возникла, в частности, в связи с изучением свойств жидкостей, которые ниже своей температуры кристаллизации могут превращаться не в кристалл, а в стеклоподобную массу. Уже первые исследования теплоемкости глицерина, начавшиеся в 1922—1923 гг., выполненные Д. Гиббсоном и У. Джиоком и продолженные Ф. Ланге и другими исследователями, показали, что третье начало термодинамики здесь явно не выполняется. Вследствие этого вновь возник вопрос о справедливости этого закона.

Большое значение для выяснения этого вопроса и правильного толкования третьего начала термодинамики имели работы Фрэнсиса Зимона, профессора Оксфордского университета<sup>119</sup>, и его сотрудников. В результате выполненных Зимонам исследований гли-

---

*Зимон Фрэнсис*  
(1893—1956)

Английский физик. Научную деятельность начал в 1919 г. в Берлине под руководством В. Нернста, ассистентом которого работал до 1923 г. В последующие годы профессор Кембриджского университета. Член Лондонского Королевского общества.

В области термодинамики основные работы относятся к проблемам, связанным с третьим началом термодинамики.

---

церины было установлено, что противоречие с третьим законом — кажущееся. Дело заключалось в том, что в этом случае при понижении температуры до абсолютного нуля происходило «замораживание» системы в неупорядоченном, неравновесном состоянии. Когда же измерения были проведены с большим промежутком времени, так чтобы система успела перейти в равновесное состояние, то оказалось, что разность энтропий переохлажденной жидкости и кристалла стремилась к нулю при понижении температуры до абсолютного нуля в полном соответствии с третьим началом. Таким образом, Зимон показал, что стекловидное состояние попросту имеет некоторую остаточную энтропию, так как время релаксации для достижения внутреннего равновесия слишком велико. Эти исследования показали, что третье начало является чисто термодинамическим законом и что исключения из него возникают лишь в тех случаях, когда не выполняются условия применимости термодинамики, в частности при отсутствии внутреннего равновесия системы. В связи с этим Зимон указывает:

*«Изменение энтропии при переходе стекла в кристалл... не имеет термодинамического смысла ниже температуры замораживания. Но, конечно, можно применять методы термодинамики, например, к изменению объема стекла, вызванному изменением температуры или давления, так как этот процесс не связан с перегруппировкой молекул, и для такого процесса третье начало термодинамики, конечно, сохраняет свою силу»* [81, p. 12].

Существование «замороженных» состояний приводит Зимона к следующей формулировке третьего начала (1927): *«При абсолютном нуле изменение энтропии превращается в нуль для всех тех состояний системы, между которыми в принципе возможен обратимый переход даже при самых низких температурах».*

В 1956 г. Зимон опубликовал весьма содержательный обзор, посвященный 50-летию открытия Нернста. Приведем некоторые выдержки из него, показывающие развитие идей Зимона:

*«50 лет назад Нернст открыл так называемую тепловую теорему, известную теперь как третье начало термодинамики. Первоначально теорема рассматривалась как способ нахождения химического равновесия и непосредственно применялась только к конденсированным системам. Позже, после ее формулировки как принципа недостижимости абсолютного нуля, она была распространена и на газы и привела Нернста к убеждению о том, что она имеет всеобщее значение».*

*Однако многие исследователи обнаружили значительное число противоречий, что привело многих физиков к отказу от нее...*

*В 1932 г. Фаулер и Штерн указали, что теорема Нернста строго справедлива для идеальных твердых тел и поэтому считать ее всеобщей нельзя. Эйкен пришел к такому же заключению в Германии в 1930 г. ...»* [81, pp. 2—3].

<sup>118</sup> Первый обзор работ Нернста и его школы на русском языке был сделан в докладе проф. Харьковского университета А. П. Грузинцева 27 марта 1913 г. Доклад назывался «Что сделали для термодинамики Нернст и его ученики». См.: Труды Общества физ.-хим. наук при Харьковском университете, 1913, вып. 26, с. 44—56.

<sup>119</sup> Биографию Ф. Зимона см. в кн.: Biographical memories of fellow of the Royal Society, vol. I. London, 1955.

Далее Зимон рассказывает о своей непосредственной работе над развитием третьего начала:

*«В 1919 г. я встретился с Нернстом в лаборатории физической химии в Берлине и начал свою диссертацию под его руководством. После получения степени в 1921 г. Нернст сделал меня ассистентом и я оставался с ним до 1923 г., пока он был президентом физического общества... Вскоре, однако, он возвратился в Университет и приступил к работе в физической лаборатории, где я имел возможность довольно близко с ним общаться. Нернст в это время продолжал работать над своей тепловой теоремой. К этому времени вопрос относительно ценности закона окончательно проявился с помощью большого количества экспериментов, и это привело меня окончательно к выбору своей квалификации» [81, р. 16].*

Затем Зимон останавливается на своей вышеприведенной формулировке третьего начала, которой в 1930 г. он придал несколько иной вид: *«Разность энтропий исчезает между всеми теми состояниями системы при абсолютном нуле, которые находятся во внутреннем термодинамическом равновесии»*<sup>120</sup>. Он указывает, что к этой формулировке пришел путем исследования стеклообразного состояния вещества. Третье начало термодинамики в трактовке Зимона было впервые приведено в курсе термодинамики Шоттки<sup>121</sup>.

Как отмечает Зимон, Гуггенгейм *«дал изложение тепловой теории, которое по физическому смыслу совпадало с моим».*

В одной из своих статей Зимон пишет:

*«Стоит поставить вопрос, почему проблема «замороженных» фаз приобрела важность только в связи с третьим началом, а не раньше. Главная причина, по-видимому, состоит в том, что вычисления термодинамических величин для «замороженных» состояний не представляли никакого интереса, так как сведения о процессах, которые невозможно осуществить, лишены какой-либо ценности. Не было никакого побуждения вычислять, например, разность значений функции Гиббса для стекла и кристалла ниже температуры «замораживания», так как подобный переход никогда не может быть осуществлен при этих температурах. Однако подобные вычисления стали необходимы в связи с законом Нернста, так как в этом случае приходится доводить вычисления до абсолютного нуля температуры, к которому относится высказывание третьего начала. Тогда и оказалось, что многие фазы находятся в состоянии, не допускающем термодинамического изучения» [81, р. 1089].*

## § 22. Развитие термодинамики неравновесных процессов

### Общие замечания

Созданная трудами Карно, В. Томсона и Клаузиуса равновесная термодинамика по существу являлась чисто статической теорией — термостатикой (как ее и называли некоторые авторы). Общая задача этой теории состояла в отыскании определенных функций, описывающих равновесное состояние некоторой замкнутой системы. Вопрос же о том, когда и с какой скоростью система из неравновесного состояния возвратится в равновесное, оставался,

<sup>120</sup> Simon F. Ergebnis exa. Naturwiss., 9, 1930, S. 22.

<sup>121</sup> См.: Schottky W., Vlich H. und Wagner C. Thermodynamik. Berlin, 1929.



естественно, вне поля зрения термостатики. Между тем наука и техника выдвигали проблемы, решение которых было связано с необходимостью дать ответ на этот вопрос. Таким образом, возникла задача обобщения основных понятий и принципов равновесной термодинамики на неравновесные процессы и получения уравнений, описывающих движение термодинамической системы.

Нельзя сказать, что равновесная термодинамика не содержала элементов термокинетики, но эти элементы вводились искусственно, поскольку речь шла о бесконечно медленных, обратимых и квазистатистических процессах, являющихся идеализированными процессами, не могущими быть реализованными практически. Между тем уже в работах основоположников термодинамики мы находим попытки рассмотреть и описать реально протекающие процессы.

Рассматривая историю развития учения о тепловых явлениях в первой половине XIX в., мы обращали внимание на то, что почти одновременно с основополагающей работой С. Карно, в которой были заложены основы термодинамики, появились исследования Фурье, Навье и Пуассона, в которых были получены кинетические уравнения для потока тепла и вязкой жидкости. Позже Фик распространил метод Фурье на явление диффузии, получив уравнение, аналогичное уравнению Фурье.

Таким образом, параллельно развивались две феноменологические теории: термодинамика Карно — Клаузиуса как общая теория равновесных состояний и равновесных процессов и «истинная» термодинамика, которой, по существу, являлись теории Фурье, Навье — Пуассона и Фика, где описывались протекающие с конечной скоростью необратимые процессы — теплопроводность, диффузия и течение вязкой жидкости. Естественно, что никаких точек соприкосновения между этими двумя «термодинамиками» в то время физики не видели, хотя еще в 1850 г. Клаузиус ввел понятие «некомпенсированного тепла» как меры необратимости для термически неизолированных систем. *«Это странное разделение двух направлений одной и той же области теоретической физики, излагаемых как две самостоятельные науки, наиболее ярко отражалось в терминологии и обозначениях»*<sup>122</sup>. Таким образом, объединение этих двух направлений должно было привести и действительно привело к созданию общей теории, описывающей протекание необратимых процессов. Эта микроскопическая теория получила название *неравновесной термодинамики* (термодинамики необратимых процессов). И поэтому логично, что неравновесная термодинамика оказалась связанной с такими фундаментальными теориями, как динамика вязкой жидкости и теория электромагнитного поля Максвелла, а также рядом других физических теорий, по крайней мере в тех случаях, которые относятся к неравновесным процессам<sup>123</sup>.

<sup>122</sup> Денбиг К. Термодинамика стационарных необратимых процессов. М., 1954, с. 6.

<sup>123</sup> См.: Де Гроот С. и Мазур П. Неравновесная термодинамика. М., 1964.

Физики, работавшие в области термодинамики, рано или поздно должны были прийти к необходимости введения в термодинамику времени в качестве параметра, определяющего течение реального процесса. Следовательно, возникла задача построения некой общей феноменологической теории реальных процессов, в которую теория Фурье и аналогичные ей должны были бы войти как частный случай. Эта теория, будь она создана, и представляла бы реальную «настоящую» термодинамику. Попытки создания такой теории стали предприниматься уже в первые десятилетия XX в. различными учеными, подчас не знавшими о работах друг друга. Эти ученые шли разными путями, но иногда приходили к одинаковым результатам.

Понятие необратимости и связанное с ним понятие энтропии появилось впервые в рамках классической термодинамики. Второе начало термодинамики, распространенное Клаузиусом на необратимые процессы и выраженное математически в виде известного неравенства, можно было уже рассматривать как соотношение кинетического вида, поскольку в нем содержалось указание на направление реально протекающих процессов. Из этого неравенства можно было чисто математическим путем получить и другие неравенства, справедливость которых подтверждалась опытом. Но пользы от этих неравенств для расчета конкретных процессов не было, во-первых, потому, что это были именно неравенства, а также и потому, что в них не содержалось никаких указаний на скорости процесса.

Термодинамика необратимых процессов столкнулась с принципиально новыми задачами, потребовавшими не только обобщения понятий и представлений классической термодинамики, но и введения совершенно новых понятий. Так, например, процессы в открытых системах, т. е. системах, обменивающихся массой и энергией с окружающей средой, не могли быть изучаемы методами равновесной термодинамики. Исследования итальянского математика Вольтерра о биологических ассоциациях, которые являются открытыми системами, а также исследования непрерывных химических реакций, проведенные рядом авторов (Лотка, Денбиг), показали, что основные кинетические характеристики системы должны рассматриваться как функции скорости поступления и удаления и скорости внутренних поступлений. Попытки изучать подобного рода процессы потребовали обобщения понятия энтропии и введения закона о «производстве энтропии» и его соответствующего математического выражения.

Другим важным моментом в развитии термодинамики необратимых процессов был вопрос об обосновании применимости фундаментальных понятий классической термодинамики — температуры и энтропии, установленных в рамках равновесной теории, — к термодинамике необратимых процессов. В какой-то степени положительный ответ на этот вопрос был дан еще Клаузиусом в его работах, в которых он распространил второе начало на необратимые процессы. Теперь же вопрос ставился шире: можно ли говорить

об энтропии и температуре системы, не находящейся в состоянии термодинамического равновесия? Интересные соображения по этому поводу были высказаны В. К. Семенченко:

*«Подобный вопрос никем из исследователей, работавших в этой области, не ставился по отношению к энергии; подозрительное отношение к энтропии, по нашему мнению, было в значительной степени связано с работами по аксиоматике второго начала, ставившими под сомнение реальность энтропии как чисто физической величины. Необходимо подчеркнуть, что с чисто термодинамической точки зрения энтропия и температура являются, подобно давлению и объему, сопряженными величинами, определяющими взаимно друга друга на основании второго закона, поэтому отрицание одной неизбежно влечет за собой и отрицание реальности другой величины, сопряженной с первой. Во всяком случае, если признать, что каждому элементу объема данной системы можно приписать определенные значения плотности (т. е. молярного или удельного объема) и внутренней энергии, то это дает возможность с той же степенью достоверности говорить и об определенном значении энтропии для него. В этом случае температура для адиабатических процессов определится как первая производная энергии по энтропии, и мы можем найти для того же элемента объема значение любого из термодинамических потенциалов»<sup>124</sup>.*

До появления в начале 30-х годов классических работ Л. Онзагера, роль которого в развитии термодинамики необратимых процессов примерно такова же, какова роль Клаузиуса в классической термодинамике, рядом ученых были уже получены важные результаты.

С середины 30-х годов стали появляться обобщающие работы и с тех пор термодинамика необратимых процессов стала бурно развиваться. Ускоренный темп развития науки, наблюдающийся в последние десятилетия, коснулся и этой области знания. Термодинамика необратимых процессов превратилась в стройную, логически замкнутую физическую теорию за гораздо более короткий срок, чем это произошло с классической термодинамикой. Особенно интенсивно термодинамика необратимых процессов развивается последние десятилетия. Это обусловлено новыми техническими задачами, которые возникли перед теоретическими науками в связи с развитием ядерной энергетики, реактивной техники, химической технологии и других новых областей современной техники.

### **Элементы термодинамики неравновесных процессов в классических теориях**

Термодинамика неравновесных процессов основана на трех классических законах сохранения — законе сохранения энергии, массы и импульса и двух новых принципах, сформулированных в 20—30-е годы XX в.: принципе производства энтропии (законе изменения энтропии) и на линейных соотношениях между термодинамическими силами и потоками. Поэтому история термодинамики необратимых процессов — это и история фундаментальных принципов, законов сохранения, классической физики. Кроме того, основные понятия, лежащие в основе двух последних принципов —

<sup>124</sup> Денбиг К. Термодинамика стационарных необратимых процессов, с. 10.

производстве энтропии и линейных соотношений,— также возникли в рамках классической физики.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Уже основоположники термодинамики понимали, что термодинамические методы ограничены в своих возможностях и применимы строго лишь к системам, находящимся в равновесном состоянии с обратимо протекающими в них процессами. По существу, распространение Клаузиусом второго начала термодинамики и связанного с ним понятия энтропии на необратимые процессы явилось первой попыткой расширения области применения термодинамики. Но Клаузиус не рассмотрел в этом плане конкретные системы и не предложил метод их исследования с учетом необратимо протекающих процессов. В этом отношении В. Томсон сделал определенный шаг вперед.

Быше уже говорилось об исследовании английским ученым термоэлектрических явлений и о полученных им результатах. Именно в связи с указанными работами В. Томсон в 1851 г. наметил общий подход к исследованию совместно протекающих обратимых и необратимых процессов. Высказанная им в связи с этим гипотеза послужила отправным пунктом развития термодинамики необратимых процессов.

Томсон отмечает, что в цепи, состоящей из разнородных металлов, при прохождении по ней электрического тока протекают как обратимые, так и необратимые процессы. Действительно, в первых, возникает эффект Пельтье: места контактов разнородных участков цепи приобретают определенную разность температур; во-вторых, возникший перепад температур вдоль цепи с током приводит к появлению еще одного теплового эффекта — эффекта Томсона. Оба указанных эффекта являются обратимыми процессами, поскольку они меняют знак при изменении направления тока в цепи. Но, кроме того, прохождение тока в цепи будет сопровождаться и двумя необратимыми эффектами — теплопроводностью и выделением джоулевой теплоты вследствие сопротивления цепи. Так как все эти явления между собой взаимосвязаны, то невозможно добиться того, чтобы свести до пренебрежимо малой величины влияние необратимых эффектов и сделать возможным точное выполнение условия применения принципов термодинамики.

*«Дело не только в том,— писал Томсон,— что условия, предписываемые вторым началом динамической теории тепла, выполняются здесь не полностью, но и в том, что доля процессов, которые этим условиям удовлетворяют, во всех известных термоэлектрических явлениях чрезвычайно мала по сравнению с неразделимо связанными с ними процессами, нарушающими эти условия в существенных пунктах.»*

В ч. VI «Динамической теории теплоты», посвященной специально термоэлектричеству, имеется раздел «Предварительное исследование термодинамических условий относительно электрических токов в линейной цепи», где Томсон детально анализирует возможность применения принципов термодинамики к термоэлектрическим явлениям. Он пишет здесь:

*«Прежде чем заняться специальными проблемами термоэлектричества, необходимо более полно исследовать условия взаимного превращения тепла и работы... Явление Пельтье соответствует второму началу динамической теории теплоты, так как оно обратимо. Но прежде, чем применять первое или второе начало, необходимо принять во внимание и другие термоэлектрические явления и выяснить, обратимы они или нет» [85, v. II, p. 311].*

Поскольку даже в абстракции невозможно придумать обратимую термоэлектрическую цепь, так как невозможно разделить обратимые и необратимые эффекты, то Томсон формулирует гипотезу, дающую ему основание применить термодинамический метод к термоэлектрической цепи, рассматриваемой как целое:

*«Электродвижущие силы, возникающие при неравенствах температур в цепи, состоящей из разнородных металлов, и являющиеся причиной тепловых эффектов электрического тока в ней, могут служить объектом применения законов, вытекающих из общих принципов динамической теории тепла, если даже в этой цепи происходит процесс теплопроводности» [85, v. II, p. 311].*

Таким образом, Томсон, по существу, предложил как бы расчленить совместно протекающие обратимые и необратимые процессы и в соответствующем балансе величин, характеризующих обратимые процессы, не учитывать фактор необратимости. Так, например, для стационарного состояния в термоэлектрической цепи это означает: если  $\Delta S_1$  и  $\Delta S_1'$  — изменения энтропии тепловых источников в двух спаях термоцепи, вызываемые теплом Пельтье,  $\Delta S_2$  и  $\Delta S_2'$  — изменения энтропии, возникшие благодаря эффекту Томсона, то можно записать, что  $\Delta S_1 + \Delta S_1' + \Delta S_2 + \Delta S_2' = 0$ , несмотря на появление в цепи энтропии. Именно на этой основе Томсон получил свои соотношения между величинами, характеризующими термоэлектрические эффекты.

Как видно из цитируемой работы, Томсон понимал, что он наметил новое направление в применении термодинамических принципов. Но вместе с тем он отдавал себе отчет и в том, что при современном ему уровне развития физики его гипотеза не может быть обоснована и что решающая роль в этом вопросе принадлежит эксперименту:

*«Принимая эту гипотезу, необходимо помнить, что это только гипотеза и ее достоверность должна быть проверена опытом, и что она высказана специально для термоэлектрических явлений» [85, v. II, p. 311].*

Как мы знаем, экспериментальная проверка выводов теории термоэлектричества подтвердила эти выводы, а следовательно, и гипотезу Томсона. Как видно из приведенного высказывания, Томсон не распространил свою гипотезу на другие явления. Метод независимого распространения стационарных потоков, возникающих в системе с последующим представлением их совокупности как обратимого процесса, оказался плодотворным и при решении некоторых других задач. Именно аналогичный метод был применен в 1878 г. Гельмгольцем при исследовании электродвижущей силы концентрационного элемента. В своей работе Гельмгольц формулирует положение о том, что два необратимо протекающих процесса в элементе, а именно диффузию и теплопроводность, можно не принимать во внимание, а применить второе начало термоди-

намики к тем частям процесса, которые являются обратимыми. Позже (1889) В. Нернст также пользовался гипотезой Томсона при рассмотрении явления диффузии.

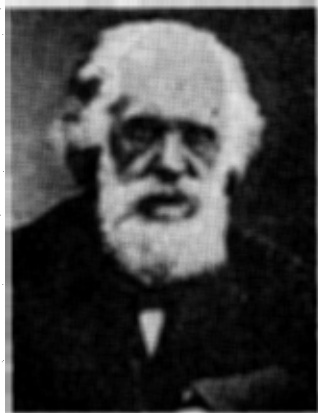
Одним из основных вопросов термодинамики необратимых процессов является вопрос о скорости возникновения энтропии при различных естественных процессах. В классической термодинамике эта проблема была лишь намечена Клаузиусом, сформулировавшим принцип возрастания энтропии. Вопрос о скорости возрастания энтропии здесь даже не ставился. Между тем уже в рамках классической физики возникли идеи и понятия, на основе которых был решен вопрос о вычислении скорости возрастания энтропии. Это прежде всего относится к разработке понятия о потоке энергии, начатого Н. А. Умовым в 1874 г. Учение о потоке энергии Умов первоначально разработал для упругодеформированных сред. В работе «Теория простых сред» и главным образом в диссертации «Уравнения движения энергии в телах» он перенес идеи гидродинамики на движение энергии. Как движущаяся жидкость несет дополнительно энергию, пропорциональную скорости ее частиц и давлению, так и любой элемент объема среды, в которой частицы находятся в движении, всегда заключает определенное количество энергии, поскольку кинетическая энергия движущейся частицы всегда находится вместе с частицей в данном месте пространства, при этом Умов не отождествлял энергию с веществом, с материей. Он использовал лишь формальную аналогию между дифференциальными уравнениями гидродинамики и движения энергии, которая является следствием того, что как вещество, так и энергия подчиняются законам сохранения:

*«Насколько движение энергии и движение сжимаемого вещества обуславливаются законами их сохранения, настолько мы имеем право употреблять движение энергии движению независимого и сжимаемого вещества».*

*Умов Николай Алексеевич .  
(1846—1915)*

Русский физик. Родился в Симбирске (ныне Ульяновск). Образование получил в Московском университете, который окончил в 1867 г. С 1871 г. доцент, а с 1875 г. профессор Новороссийского университета (в Одессе). С 1893 г. живет и работает в Москве, где с 1896 г. состоял профессором Московского университета. С 1897 г. президент Московского общества испытателей природы.

В истории термодинамики остался как автор основополагающих работ по термодинамике деформирования упругих твердых тел, а также экспериментальных исследований по диффузии водных растворов.



Составляя уравнение баланса энергии для элемента объема среды, он нашел, что

*«всегда существуют три функции  $l_x, l_y, l_z$ , обладающие тем свойством, что сумма их первых производных по осям  $x, y, z$  дает уменьшение плотности энергии в единицу времени в данной точке среды»*<sup>125</sup>.

Это положение Умова в современной записи, как известно, выглядит так:

$$\frac{dw}{dt} + \operatorname{div}(\omega \mathbf{v}) = 0,$$

где  $\mathbf{v}$  — вектор скорости упругих смещений,  $\omega$  — плотность энергии.

Идеи Умова были новыми для физики последней четверти XIX в. и не были оценены современниками. В автобиографии он вспоминал, что во время защиты диссертации понятие о движущей энергии встретило сильное возражение оппонентов, которые считали его необоснованным и лишенным физического смысла. Но пришло время, когда без этих понятий стало невозможно представить себе содержание многих физических теорий. Учение Умова о потоке энергии оказало большое влияние на развитие представлений об энергии и послужило прообразом развития учения о скорости возрастания энтропии.

Независимо от Умова Дж. Пойнтинг, исходя из фарадей-максвелловской концепции близкодействия, развил теорию потока электромагнитной энергии и пришел к тем же результатам, что и русский физик.

Таким образом, в соответствии с вышеприведенной формулой закон сохранения энергии можно сформулировать так: *сумма скорости возрастания энергии и скорости ее уноса из системы равна нулю.*

Так как энтропия при необратимых процессах возрастает; то для нее можно сформулировать следующий закон: *скорость возрастания энтропии замкнутой системы вместе со скоростью ее оттока из системы равна скорости возникновения энтропии внутри системы, что (в расчете на единицу объема) можно записать так:*

$$\rho \frac{dS}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{S} = \theta.$$

Это уравнение можно рассматривать как математическое выражение второго начала термодинамики необратимых процессов.

Учение о «потоке энтропии» развивал австрийский физик Г. Яуман. Занимаясь теорией электромагнетизма, он в 1908—1911 гг. опубликовал две работы, в которых попытался перенести понятие о потоке энергии на термодинамику. Особый интерес представляет с этой точки зрения его вторая работа «Замкнутые системы физических и химических дифференциальных законов»<sup>126</sup>, седьмая часть которой специально посвящена термодинамическим проблемам.

<sup>125</sup> У м о в А. И. Избранные сочинения. М.— Л., 1950, с. 203.

<sup>126</sup> См.: J a u m a n n G. Wien. Sitzber. 1911, Bd. 120, Abt. IIa.

Яуман указывает здесь, что классическая термодинамика не дает способа описания необратимых процессов с учетом процесса возрастания энтропии. Поскольку все реально протекающие процессы, такие, как химические реакции, диффузия, теплопроводность, электрические процессы, сопровождающиеся нагреванием проводников, и др., являются необратимыми, то необходимо обобщить принцип энтропии Клаузиуса. Это обобщение Яуман выражает в форме «принципа производства энтропии». Он вводит впервые понятие «потока энтропии» и предлагает записывать принцип возрастания энтропии в следующем виде:

$$\int_V \frac{\delta S}{\delta t} d\tau \geq \int (-\operatorname{div} \sigma + j) d\tau.$$

Здесь слева — член, характеризующий изменение энтропии в некотором объеме, справа — член, характеризующий сумму энтропии, перенесенной в данный объем и возникшей в этом объеме.

В ином плане пытался обобщить второе начало термодинамики П. Дюгем в своей «Энергетике» (1911). Он предложил ввести в термодинамические соотношения, связанные с энтропией, член, характеризующий скорость изменения энтропии системы<sup>127</sup>. При этом Дюгем указывает, что еще значительно раньше (1892) А. Пуанкаре также пытался расширить содержание второго начала<sup>128</sup>.

Исследования Яумана были развиты Е. Лором<sup>129</sup> и некоторыми другими физиками. Но все эти работы не получили должного резонанса и вскоре были забыты.

Возвращаясь к исследованиям Яумана и Лора, отметим оценку их исследований, данную Денбигом:

*«Уравнение  $\rho(dS/dt) + \operatorname{div} S = \Theta$ , выражающее «непрерывность энтропии», было получено сначала в 1911 г. Яуманом и несколько позднее Лором... Упомянутые авторы кратко показали, что не только законы сохранения массы и энергии, но и все остальные соотношения непрерывности в физике, когда они применяются совместно с соответствующим уравнением, определяющим энтропию, могут служить для вывода этого уравнения. Эти авторы, по-видимому, были первыми, кто применял понятие вектора потока энтропии. Их рассуждения и выводы занимают почти пятьсот страниц немецкого текста, и возможно, что по этой причине их работа осталась мало известной»<sup>130</sup>.*

### Теория Онзагера

Рассмотренные выше отдельные задачи неравновесной термодинамики, решенные в рамках классической теории, не следовали логически из общих принципов, таких, как первое или второе начало термодинамики. Скорее наоборот: методы, применявшиеся для решения этих задач, были чуждыми классической термодина-

<sup>127</sup> См.: Duhem P. Traite d'Energetique ou de Thermodynamique générale. Paris, v. II, 1911.

<sup>128</sup> См.: Poinscare H. Thermodynamique.

<sup>129</sup> См.: Lohr E. Sitzber. Akad. Wiss., 1911, Bd. 120, Abt. IIa.

<sup>130</sup> Денбиг К. Термодинамика стационарных необратимых процессов, с. 72.



мике, они были заимствованы из гидродинамики и электродинамики в тех их частях, которые касались нестационарных процессов. Именно таким путем, рассматривая нестационарные задачи электромагнитной теории Максвелла, пришел к идее потока энтропии Яуман. Необходим был некоторый общий принцип, на основе которого можно было бы развить общую теорию, позволившую решать единым методом неравновесные задачи термодинамики. Иными словами, необходимо было перейти от термостатики, какой, по сути дела, являлась классическая термодинамика, к истинной термодинамике — теории неравновесных систем и процессов. Основополагающее исследование в этой области появилось в 1931 г. и принадлежало норвежскому физико-химику Ларсу Онзагеру, Нобелевскому лауреату 1968 г. Относительно возможности создания общей теории неравновесных процессов Онзагер по собственному признанию размышлял еще в студенческие годы, изучая классическую термодинамику. Позже в Цюрихе, а затем в США, куда он переехал в начале 30-х годов, он продолжал работу в этом направлении. Результатом его размышлений явились две классические статьи «Соотношения взаимности в необратимых процессах», опубликованные в двух номерах ведущего физического журнала США. В этих статьях он развил основы общей теории — «квазитермодинамики», как назвал ее Онзагер, которая намечала единый подход к решению задач, возникавших при рассмотрении неравновесных процессов<sup>131</sup>.

Одна из задач, которую поставил перед собой Онзагер, — дать обоснование гипотезе В. Томсона.

*«Гипотеза Томсона не была обоснована на общих принципах молекулярной динамики, — писал он, — поэтому необходимо дать обоснование более общему классу соотношений взаимности путем рассмотрения микроскопической обратимости».*

Онзагер предлагает строить «квазитермодинамику» по принципу динамики частиц. Там при рассмотрении динамических задач, в частности отклонений от равновесия, основными понятиями являются понятия силы и скорости. Аналогичный метод предлагается и в «квазитермодинамике». В частности, при рассмотрении таких необратимых процессов, как диффузия, теплопроводность и электропроводность, он вводит термодинамические «силы» и скорости. Термодинамическая сила есть величина, измеряющая степень отклонения системы от ее термодинамически равновесного

---

Онзагер Ларс  
(р. 1892)

Американский физико-химик. Родился в Норвегии. Образование получил в университетах Германии и Швейцарии. С 1930 г. проживает в США, являясь профессором Колумбийского университета.

В историю термодинамики вошел как автор основополагающих работ по термодинамике необратимых процессов и ее приложению к исследованиям различных физико-химических систем.

---

состояния. Так, в случае электропроводности скоростью является сила тока, а термодинамической силой — э. д. с. источника или отрицательный градиент потенциала поля. В случае теплопроводности скорость есть вектор потока энергии, а сила пропорциональна градиенту температуры.

Когда электро- и теплопроводность происходят раздельно, то скорость потока пропорциональна соответствующей силе. Для указанных явлений это находит свое выражение соответственно в законах Ома и Фурье:

$$I = \mathcal{E}/R, \quad q = -\lambda \text{grad } T,$$

где  $I$  — ток,  $\mathcal{E}$  — э. д. с.,  $q$  — вектор теплового потока,  $\text{grad } T$  — градиент температуры.

Эти законы можно записать симметричным образом, если ввести единообразные обозначения. Обозначим, как это делает Онзагер, ток через  $J_1$  и тепловой поток через  $J_2$ . Обозначим соответственно э. д. с. («силу», поддерживающую процесс электропроводности)  $X_1$ , а градиент температуры («силу», поддерживающую процесс теплопроводности)  $X_2$ . Тогда уравнение каждого процесса можно записать в **форме**

$$X_1 = R_{11}J_1 + R_{12}J_2, \quad X_2 = R_{21}J_1 + R_{22}J_2,$$

где  $R$  — электрическое сопротивление,  $R_2$  — тепловое сопротивление. Такого же вида уравнение можно записать и для диффузии. (Правда, в последнем случае есть некоторые тонкости, которые выяснятся позже.) Если же оба процесса налагаются (в одной и той же системе координат, как, например, в явлении термоэлектричества), то, согласно Онзагеру, можно записать:

$$X_1 = R_{11}J_1 + R_{12}J_2, \quad X_2 = R_{21}J_2 + R_{22}J_2.$$

Это означает, что скорость каждого процесса по-прежнему считается пропорциональной соответствующей силе, но, кроме того, предполагается, что она зависит также и от всех других сил. Это допущение является более общим, чем допущение о том, что каждый поток зависит только от одной силы. Согласно гипотезе Томсона, можно допустить, что  $R_{21} = R_{12}$ .

В более общем случае, когда рассматриваются три потока, имеющих скорости  $J_1, J_2, J_3$ , линейно связанные с силами, получается следующая система уравнений (в записи, принятой в настоящее время):

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + X_3, \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3, \\ J_3 &= L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3. \end{aligned}$$

Такая система может, например, описывать следующие процессы: одновременные потоки энергии и диффузии двух веществ (термодиффузия в системе из двух компонентов), теплопроводность в анизотропных средах.

<sup>131</sup> См.: Phys. Rev., 1931, v. 37, N 4; 1931, v. 38, N 12.

<sup>132</sup> См.: Phys. Rev., 1940, v. 58.

тропном теле (тепловые потоки по трем осям) и другие подобного рода процессы. Следовательно, наиболее общая форма линейных уравнений будет иметь вид

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k.$$

Подобного рода уравнения К. Эккарт назвал термодинамическими уравнениями движения<sup>132</sup>.

Важнейшим элементом теории Онзагера является вывод условия для коэффициентов  $L_{ik}$ . Исходя из статической теории флуктуаций, он доказывает, что должно иметь место равенство  $L_{ik} = L_{ki}$ . Это условие получило наименование соотношений взаимности. Частным случаем его является предположение  $R_{12} = R_{21}$  в теории Томсона. Соотношение взаимности является следствием принципа микроскопической обратимости, который может быть сформулирован следующим образом: *в условиях равновесия любой молекулярный процесс и процесс, обратный данному, протекают в среднем с одинаковой скоростью*. Этим принципом, как отмечает Онзагер, пользовались уже давно химики при доказательстве существования детального равновесия химических реакций при равновесии в системе, в которой протекают более чем одна независимые реакции. В таких системах уравновешивание протекания каждой реакции в прямом и обратном направлениях является результатом не термодинамической, а микроскопической обратимости.

Соотношения взаимности приводят к упрощению системы феноменологических коэффициентов, а следовательно, и к упрощению термодинамических уравнений движения.

С макроскопической точки зрения условие  $L_{ik} = L_{ki}$  можно принять в качестве аксиомы — как весьма существенное дополнение к основным термодинамическим принципам теории необратимых процессов. Однако, как показали дальнейшие исследования, соотношения взаимности оказались в тесной связи с принципами симметрии, в частности с принципом Кюри, в основе которого лежит утверждение о влиянии симметрии системы на характер протекания в ней физических и химических процессов.

Различные свойства соотношений взаимности изучались многими учеными. Так, Казимир рассмотрел случай теплопроводности в анизотропных кристаллах. П. Мазур и С. де Гроот исследовали электропроводность при наличии внешнего магнитного поля. Майкнер, Ландау и Лифшиц, Кокс и другие авторы также занимались этой проблемой.

В частности, указанные выше авторы исследовали также и вопрос о пределах применимости соотношений взаимности. Было показано, что хотя они и зависят от молекулярной структуры системы, но при этом следует иметь в виду, что они выражают чисто феноменологические связи между макроскопическими величинами, входящими в термодинамические уравнения движения. Именно поэтому имеется полное основание включать соотношения

взаимности в качестве одного из принципов неравновесной термодинамики. Что касается непосредственно пределов применимости, то развитая теория, основанная на линейности термодинамических уравнений движения, оказалась применимой к системам, незначительно отклоняющимся от состояния равновесия. В частности, предположение о линейности будет тем точнее выполняться, чем ближе система к равновесному состоянию.

Выше было показано, что уже в классических теориях содержались элементы неравновесной термодинамики, т. е. идеи и методы, перенесение которых в классическую термодинамику могло бы сделать успешной попытку ее кинетического обобщения. Однако задача эта оказалась не из легких, и, по существу, до 1931 г. все такого рода попытки не приводили к цели. Ситуация, сложившаяся здесь, в какой-то мере напоминает положение в теории теплоты в первой половине XIX в., до появления первой термодинамической работы Клаузиуса в 1850 г. Действительно, и там и здесь имелись отдельные разрозненные факты и идеи, выведены были отдельные закономерности, но не было еще того центрального стержня, вокруг которого можно было бы все это объединить в некую единую теорию. В теории теплоты таким стержнем явился закон сохранения и превращения энергии, а в неравновесной термодинамике — принцип линейности и идея о потоке и скорости возрастания энтропии. Теория Онзагера была первой удачной попыткой решения этой проблемы, и поэтому историю собственно неравновесной термодинамики можно датировать с этого года. Начиная с 1931 г. уже можно говорить о систематическом развитии этой новой ветви термодинамики. Именно теория Онзагера впервые дала возможность провести описание процесса, а не состояния, как это делалось в классической термодинамике. В этой теории впервые появилась возможность определить термодинамические величины в неравновесном состоянии, т. е. включить в теорию время в качестве независимой переменной.

Дальнейшее развитие неравновесной термодинамики шло главным образом в трех направлениях, цель которых сводилась к следующему: развитие и обобщение основных принципов теории; приложение общих принципов к решению конкретных задач, возникающих в естествознании и технике; попыткам строгого обоснования общих принципов. Последнее направление связано главным образом с развитием общей статистической теории неравновесных процессов и будет рассмотрено в следующей главе. Здесь же проследим развитие первых двух направлений.

После Онзагера наиболее существенный вклад в неравновесную термодинамику внесли ученые так называемой нидерландско-бельгийской термодинамической школы — де Донде, И. Пригожин, С. де Гроот, К. Денбиг, П. Мазур и др. Фундаментальные работы этих ученых во многом способствовали тому, что в настоящее время неравновесная термодинамика превратилась в стройную теорию с весьма эффективным выходом в прикладные области науки и техники.

## Открытие перекрестных процессов и их роль в развитии неравновесной термодинамики

Одно из первых применений общих принципов неравновесной термодинамики было сделано для систем, в которых протекают так называемые перекрестные процессы (совокупность одновременно протекающих явлений переноса), при этом исследовались стационарные случаи, когда соответствующие потоки уже установились. Эти случаи интересны в том отношении, что они могут быть исследованы чисто феноменологически, без привлечения кинетических представлений. Химические реакции и явления релаксации, теплопроводность, диффузия и электропроводность порознь и в сочетании друг с другом — вот важнейшие процессы, исследовавшиеся основоположниками неравновесной термодинамики. Интерес к этим процессам был двоякий. С одной стороны, для них уже были известны некоторые соотношения, полученные как на основе молекулярно-кинетической теории, так и классической термодинамики, и, следовательно, имелась возможность проверить общие методы неравновесной термодинамики. С другой стороны, были все основания предполагать, что таким способом можно получить ранее неизвестные закономерности.

Рассмотрим кратко историю открытия и исследования перекрестных процессов. Перекрестные процессы возникают в системе при наложении одного потока на другой. При этом возникают различные эффекты, многие из которых были открыты уже достаточно давно. Особый интерес представляет случай, когда в системе возникает стационарный тепловой поток, который сочетается с диффузией, электропроводностью (как электронной, так и ионной), химическими реакциями и т. п. По существу, эффекты Пельтье и Томсона являются примерами явлений, возникающих при существовании в системе перекрестных процессов, в данном случае потоков тепла и электричества. Как мы знаем, это были первые явления, исследованные термодинамическим методом В. Томсоном на основе гипотезы о возможности разделения процесса на обратимую и необратимую части.

Эти явления методами неравновесной термодинамики изучались П. Бриджменом, Л. Онзагером, Казимиром и др.

При соприкосновении двух растворов разного состава благодаря различной подвижности ионов на границе растворов возникает двойной электрический слой как следствие неравномерного пространственного распределения ионов разного знака. Возникающая разность электростатических потенциалов называется диффузионным потенциалом. Это явление было открыто при исследовании гальванических элементов и изучалось рядом авторов. Методы, аналогичные методу Томсона для этого явления, применялись В. Нернстом.

Если, кроме того, растворы имеют и различную температуру, то в этом случае наложение всех процессов приводит к термическому диффузионному потенциалу. Это явление

методами неравновесной термодинамики изучали многие ученые — Истмэн, де Гроот и др. В частности, де Гроот показал, что теория Онзагера приводит к ранее известному выражению для диффузионного потенциала.

Диффузия во всех ее проявлениях также являлась объектом применения методов неравновесной термодинамики. Явление диффузии было впервые исследовано вюрцбургским ученым А. Фиком на примере соляных растворов. Фик путем тщательных исследований показал, что свободная диффузия соляных растворов происходит по законам, совершенно аналогичным законам распространения тепла в твердых телах. В опубликованной в 1855 г. работе он сформулировал свой известный закон, в соответствии с которым *«количество соли, проходящее за известное время в направлении убывающей концентрации через некоторый элемент поверхности, пропорционально величине этого элемента, промежутку времени, величине убывания концентрации на месте нахождения элемента поверхности по направлению течения»*<sup>133</sup>. Коэффициент пропорциональности Фик назвал постоянной диффузии. Закон Фика впоследствии подвергался неоднократной проверке. Было показано, что он справедлив также и для газов. С развитием молекулярно-кинетической теории газов этот закон получил теоретическое обоснование.

Французский ученый Л. Дюфур, изучавший на протяжении многих лет различные свойства жидкостей и газов, открыл в 1872 г. явление, получившее название эффекта Дюфура. Исследуя диффузию газов через пористые перегородки, в частности диффузию водорода в воздух и воздуха в углекислый газ, он обнаружил появление некоторой разности температур диффундирующих газов. Таким образом было установлено, что появление градиента концентрации приводит к возникновению теплового потока.

Дюфур предположил, что это явление возникает вследствие сжатия газа у поверхности, сквозь которую происходит диффузия. Поскольку при сжатии газ нагревается, то было высказано предположение о существовании обратного явления — диффузии в однородном газе при существовании разности температур на обеих сторонах пористой перегородки. В 1873 г. Б. Феддерсен это явление обнаружил и назвал его термодиффузией. Подобного рода вопросами занимался и О. Рейнольдс, известный специалист в области гидродинамики. В работе «Экспериментальные исследования термического проникновения газов сквозь пористые перегородки», опубликованной в 1879 г., он независимо от Феддерсена также предсказал существование термодиффузии. В этой работе он, в частности, пишет:

*«К числу наиболее известных явлений принадлежит различие в скоростях, с которыми различные газы просачиваются через тонкие каналы, и разность давлений, возникающая в том случае, когда два различных газа, находящихся первоначально при одинаковом давлении, разделяются пористой перегородкой. Но, по-видимому, до сих пор еще не было сделано попытки выявления анало-*

<sup>133</sup> Poggendorff's Annalen, 1855, Bd. 94, S. 103.

вичного явления, а именно: не станет ли газ проходить через перегородку при наличии одной лишь разности температур на той и другой сторонах пластины, при отсутствии какой-либо первоначальной разности давления или различия химического состава. Мне также неизвестно, высказал ли кто-нибудь предположение о возможности подобного действия разности температур»<sup>134</sup>.

Явление термодиффузии подробно изучалось в соляных растворах Женевским физиком Ш. Соре в 1879—1880 гг. Его опыты состояли в наблюдении изменения концентрации растворов поваренной соли и калийной селитры, заполнявших вертикальную цилиндрическую трубку, концы которой поддерживались при различной температуре (верхний — при 78 °С, нижний — при 15—18 °С). Ф. Розенберг, между прочим, указывает, что подобного рода наблюдения производил еще в 1856 г. лейпцигский профессор К. Людвиг с раствором сернистого натрия. Таким образом, было показано, что возникновение потока вещества может быть обусловлено не только градиентом концентрации, но и существованием градиента температур. Явление возникновения диффузионного потока при наличии градиента температур было позже названо эффектом Соре.

Как эффект Дюфура, так и эффект Соре в газах изучались методами кинетической теории и статистической физики. Явление термодиффузии получило большое практическое значение в связи с проблемой разделения изотопов и поэтому в последние десятилетия изучалось особенно тщательно. Теория эффекта Соре для растворов служила объектом применения методов неравновесной термодинамики и рассматривалась рядом ученых. Этот вопрос достаточно полно рассмотрен С. де Гроотом и П. Мазуром в их известной монографии<sup>135</sup>. Эффект Дюфура был тщательно исследован в 1942—1948 гг. Клаузиусом и Вальдманом.

Рассмотренными явлениями не исчерпываются все возможные перекрестные явления. В принципе здесь возможны и другие комбинации налагающихся потоков, причем не двух, а трех и более. Возникающие достаточно сложные явления в некоторых случаях (например, в случае стационарных состояний) могут быть исследованы методами неравновесной термодинамики, позволяющей получить феноменологические зависимости между соответствующими величинами.

### Релаксационные явления в неравновесной термодинамике

Одна из задач неравновесной термодинамики — изучение процесса возвращения макроскопической системы, выведенной из состояния равновесия, в равновесное состояние, т. е. релаксационного процесса. Поскольку равновесная термодинамика является, по существу, феноменологической кинетикой, то релаксационные процессы непосредственно могут служить объектом ее применения. И действительно, уже в первых основополагающих

<sup>134</sup> Proc. Roy. Soc., 1879, v. 28, p. 132.

<sup>135</sup> См.: Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика.

работах Пригожина, Мейкнера, де Гроота, Мазура и других ученых, развивавших новое направление в термодинамике, этим процессам уделялось должное внимание.

Явления, которые в настоящее время принято относить к релаксационным, интересовали физиков уже достаточно давно. Одна из первых проблем такого рода возникла в середине прошлого столетия в связи с исследованием процесса распространения звука в вязкой жидкости и влиянием на этот процесс вязкости и теплопроводности жидкости. Одним из первых этой проблемой занялся Дж. Стокс в связи с исследованием вязкой жидкости и законов ее движения. В ряде работ, опубликованных в 1845—1851 гг., он показал, что вязкость оказывает влияние на скорость распространения звука, и нашел некоторые количественные закономерности. Эти исследования были в 70-х годах развиты Д. Рэлеем, который систематически изложил их во втором томе своей «Теории звука»<sup>136</sup>.

Эта же проблема занимала М. А. Леонтовича и Л. И. Мандельштама в 1936—1937 гг. Подход к проблеме этих ученых был значительно более общим. Не пользуясь термодинамическим методом, они создали достаточно общую теорию релаксационных явлений. В своей работе «К теории поглощения звука в жидкостях» они указывают, что основная задача, возникающая здесь,— это учет вязкости в гидродинамических уравнениях для тех случаев, когда плотность меняется со временем. В развитие идей Стокса Леонтович и Мандельштам предлагают следующий метод решения проблемы:

*«Мы предполагаем,— пишут они,— что в уравнение состояния входит помимо давления  $p$ , плотности  $\rho$  и температуры  $T$  еще некоторый параметр  $\xi$  (или несколько параметров), являющийся в равновесном состоянии функцией от  $p$  и  $T$ . В общем же случае отсутствия равновесия он подчиняется некоторому уравнению «реакции»<sup>137</sup>.*

Для случая неравновесного состояния, возникающего в жидкости при распространении в ней звука, уравнение «реакции» должно удовлетворять следующим условиям: оно должно быть 1) линейным для малых отклонений от равновесного состояния (малые амплитуды звуковой волны), 2) первого порядка относительно производных  $T$ ,  $p$ ,  $\xi$  по времени; 3) для  $\xi$  должно выполняться условие постоянства  $d\psi/d\xi = 0$ , где  $\psi = \psi(T, p, \xi)$  — свободная энергия системы.

При выполнении указанных условий и надлежащем выборе переменной  $\xi$  уравнение «реакции» будет иметь вид

$$\xi = -K \frac{\partial \psi}{\partial \xi}.$$

Это уравнение обобщается на случай нескольких переменных  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ , которые равны нулю в равновесном состоянии системы. Такое обобщенное уравнение будет иметь вид

<sup>136</sup> См.: Рэлей Д. Теория звука. М.—Л., 1944, т. II, с. 305.

<sup>137</sup> Мандельштам Л. И. Полное собрание трудов. М., 1948, т. II, с. 177.



$$\xi_i = - \sum K_{ij} \frac{\partial \Psi}{\partial \xi_j}.$$

Относительно коэффициентов  $K_{ij}$  они, ссылаясь на основополагающую работу Онзагера 1931 г., замечают: «На основе известных общих соображений коэффициенты  $K_{ij}$  должны быть симметричны:  $K_{ij} = K_{ji}$ ».

Работа Леонтовича и Мандельштама вызвала большой резонанс и послужила отправным пунктом многих других исследований. Она безусловно заслуживает место в истории неравновесной термодинамики как одна из первых попыток создания общего метода для решения задач теории неравновесных процессов.

В 1943—1952 гг. И. Мейкснер рассмотрел влияние необратимых явлений на распространение звука в жидкостях с точки зрения неравновесной термодинамики. При этом учитывалось влияние вязкости, теплопроводности, химических реакций и др. Были получены общие соотношения, выражающие зависимость дисперсии и поглощения звука от указанных выше факторов. С. де Гроот и П. Мазур, поместившие в своей «Неравновесной термодинамике» специальную главу о вязком течении и явлениях релаксации, показали, что результаты Леонтовича и Мандельштама являются следствием более общей теории (при этом они делают ссылку на их оригинальную работу).

С именем М. А. Леонтовича связана еще одна идея, имеющая отношение к неравновесной термодинамике. В 1938 г. он предложил рассматривать неравновесное состояние как равновесное, если включить в последнее дополнительный уравнивающий потенциал<sup>138</sup>. Тогда если обратимо перевести систему из начального состояния в конечное через ряд равновесных состояний с постоянно возрастающим уравнивающим потенциалом, то можно определить термодинамические функции этого состояния. Этот принцип оказался весьма плодотворным и удобным при решении задач, связанных с неравновесными процессами типа релаксаций.

Б. Н. Финкельштейн и Н. С. Фастов в 1950 г. сделали попытку построить теорию релаксационных процессов в твердых телах на основе общих термодинамических соображений, взяв за основу идеи Леонтовича и Мандельштама<sup>139</sup>. Если изменение состояния напряженного упругого тела происходит с конечной скоростью, то в каждый момент времени в теле происходит отклонение от термо-

*Леонтович Михаил Александрович*  
(1903—1981)

Советский физик-теоретик. Родился в Киеве. Образование получил в Московском государственном университете. С 1929 г. научный сотрудник этого университета, позже многолетний профессор физического факультета. С 1946 г. академик.

В области статистической физики им выполнен ряд важных работ по общим вопросам статистической термодинамики, теории газокINETического уравнения и др.

динамически равновесного состояния. При этом происходит необратимое превращение упругой энергии в теплоту. Состояние системы они характеризовали температурой, тензорами деформаций и релаксаций. Последний описывал отклонение системы от равновесного состояния. Эта теория развивалась Фастовым в последующие годы с привлечением методов неравновесной термодинамики<sup>140</sup>.

В 1954 г. И. Мейкснер рассмотрел методами неравновесной термодинамики поведение произвольной анизотропной упругой среды, в которой возможен некоторый релаксационный процесс.

Ряд авторов как за рубежом, так и в Советском Союзе развивали термодинамическую теорию релаксационных процессов намагничивания (как парамагнетиков, так и ферромагнетиков). Мы остановились лишь на некоторых работах по теории релаксации, с тем чтобы показать, что и эта область не осталась вне интересов неравновесной термодинамики.

Количество работ по неравновесной термодинамике из года в год лавинообразно нарастает, и нет никакой возможности хотя бы кратко остановиться на них. Это работы как прикладного, так и теоретического характера, из которых видно, что общие принципы неравновесной термодинамики с успехом могут быть использованы при решении разнообразных проблем физики, химии, биологии, а также техники и технологии. Краткий содержательный обзор некоторых аспектов развития термодинамики необратимых процессов (неравновесной термодинамики) был дан И. Мейкснером в докладе «Новейшее развитие термодинамики».

Давая общую оценку состоянию неравновесной термодинамики, следует отметить, что к настоящему времени она представляется замкнутой физической теорией, с четко сформулированными основными принципами, со своим математическим формализмом и вполне определенным кругом проблем.

Бурное развитие неравновесной термодинамики является хорошим примером того, сколь рискованно прогнозировать перспективы развития той или иной области науки. Являясь логическим развитием и продолжением классической равновесной термодинамики, она служит весьма красноречивым укором пророчеству В. Нернста о том, что с открытием тепловой теоремы развитие термодинамики как науки фактически прекратится.

### Термодинамика и биология

Успехи в развитии термодинамики способствовали и успехам в ее приложениях к исследованию различных физико-химических систем. Рассмотрим кратко в историческом аспекте применение термодинамики к биологии. В конечном итоге это привело к соз-

<sup>138</sup> См.: Леонтович М. А. О свободной энергии неравновесного состояния.— ЖЭТФ, 1938, т. 8, вып. 7, с. 844.

<sup>139</sup> См.: Филькенштейн Б. Н. и Фастов Н. С. К теории релаксационных явлений в твердых телах.— ДАН, 1950, т. 71, № 5, с. 875.

<sup>140</sup> См.: Фастов Н. С. К термодинамике упругого последствия.— ЖЭТФ, 1952, т. 22, вып. 3, с. 487.

данию биологической термодинамики как науки о наиболее общих физических закономерностях, лежащих в основе жизнедеятельности организмов.

Изучение биологических объектов происходит на различных уровнях его организации и различными методами. Молекулярная биология, теория информации и кибернетика, а также и другие науки дают достаточно полные сведения о различных сторонах жизнедеятельности организмов, их структуре и функционировании. Весьма важным методом является и термодинамический метод, основанный на рассмотрении живого объекта как открытой термодинамической системы, находящейся в постоянном энергетическом и материальном взаимодействии с окружающей средой. Такое представление было впервые введено в науку Берталанффи в 1952 г.

Рассматривая вопрос о применении термодинамики к биологии, следует отметить, что, по сути дела, это применение началось вместе с рождением самой термодинамики как науки. Открытие закона сохранения энергии — первого начала термодинамики — было непосредственно связано с физиологическими наблюдениями. У Р. Майера открытие этого закона имело биологическую основу, о чем он сам писал своему другу — физику Бауру в июле 1841 г.:

*«Я исходил из физиологических и патологических исследований, — и когда мне представилось, что я здесь постиг истинные принципы, я, последовательно возвращаясь согласно этим принципам в обратном направлении, неизбежно пришел в область физики и химии. При этом возникло естественнонаучное мировоззрение, которое полностью осветило мне необозримый и поистине бесконечный ряд до сих пор необъяснимых явлений и которое помимо проблем естествознания и специальной медицины разрешает мне важнейшие вопросы метафизики»* [31, с. 151].

Пуская кровь заболевшим матросам и местным жителям, Майер обратил внимание на разницу в цвете крови людей, живущих в условиях умеренного и жаркого климата. Цвет крови у матросов, приехавших в Индонезию из Европы, был обычный, в то время как у людей, долго проживших в условиях тропического климата, она отличалась необыкновенной краснотой. Размышляя об этом факте, Майер приходит к выводу:

*«Температурная разница между собственным теплом организма и теплом окружающей среды должна находиться в количественном соотношении с разницей в цвете обоих видов крови, т. е. артериальной и венозной. Эта разница в цвете является выражением потребления кислорода или силы процесса сгорания, происходящего в организме».*

На основе этих наблюдений и их философского осмысления, а также применяя принцип *«ничто не происходит из ничего и ничто не превращается в ничто и что причина равна действию»*, Майер приходит к формулировке «закона сохранения силы».

Майер утверждает, что единственной силой, обеспечивающей существование живых существ и растений, является сила, получаемая в виде света от Солнца. Таким образом, Майер был первым ученым, понявшим, что между биологическим объектом и окружающей его средой существует непрерывный обмен энергией.

Ни Клаузиус, ни В. Томсон не рассматривали непосредственно биологические проблемы с точки зрения термодинамики. Правда, из гипотезы «тепловой смерти Вселенной» можно было сделать вывод, что второе начало термодинамики должно было бы рано или поздно положить конец жизнедеятельности организмов вследствие термодинамического равновесия с окружающей средой. Навозникавшие в этой связи сложные чисто физические и методологические проблемы никто не обратил внимания. Лишь у Больцмана в одной из его речей, произнесенных в Венской Академии наук в 1886 г., была высказана мысль о взаимосвязи энтропии с явлением жизни:

*«Всеобщая борьба за существование, охватывающая весь органический мир, не есть борьба за вещество: химические элементы органического вещества находятся в избытке в воздухе, воде и земле; это также не борьба за энергию,— она, к сожалению, в непревратимой форме, в форме теплоты, щедро рассеяна во всех телах; это борьба за энтропию, становящуюся доступной при переходе от пылающего солнца к холодной земле»<sup>141</sup>.*

Термодинамический аспект проблемы жизни привлекал и многих русских ученых — К. А. Тимирязева, Н. А. Умова, В. И. Вернадского и др., которые достаточно широко рассматривали эту проблему. Наиболее общая постановка проблемы жизни с точки зрения термодинамики впервые была сделана в 1944 г. немецким физиком Э. Шредингером в его книге «Что такое жизнь с точки зрения физики»<sup>142</sup>. То новое, что было им внесено в биологическую термодинамику, заключалось в понимании факта, что явление жизни как одно из явлений природы в своей основе противоречит второму началу термодинамики, поскольку живому организму свойственно стремление к упорядочению, а не к беспорядку, как то следует из статистической интерпретации второго начала. Жизнь животных и растений не укладывается в рамки представления о том, что свободная энергия неизбежно уменьшается и растет энтропия Вселенной. В действительности функционирование жизни говорит о том, что должна была бы наблюдаться обратная тенденция — энтропия Вселенной должна была бы постоянно уменьшаться в связи с обменом энергией живых существ с окружающей средой. Таким образом, термодинамический аспект жизни оказывался не таким простым, как это, возможно, представлялось вначале, и работа Шредингера это достаточно ясно показала. Сам Шредингер нашел выход из трудностей путем введения понятия отрицательной энтропии, свойственной только живому организму. Вот что он писал по этому поводу:

*«Все, что происходит в природе, означает увеличение энтропии в той части мира, где это происходит. Так и живой организм непрерывно увеличивает свою энтропию — или, говоря иначе, производит положительную энтропию и таким образом приближается к опасному состоянию максимальной энтропии, которое представляет собой смерть. Он может избежать этого состояния, т. е. остаться живым только путем постоянного извлечения из окружающей его сре-*

<sup>141</sup> Больцман Л. Статьи и речи. М., 1970, с. 252.

<sup>142</sup> См.: Шредингер Э. Что такое жизнь с точки зрения физики. М., 1947.

ды отрицательной энтропии, которая представляет собой нечто весьма положительное, как мы сейчас увидим. Отрицательная энтропия — вот то, чем организм питается. Или, чтобы выразить это менее парадоксально, существенно в метаболизме то, что организму удается освободить себя от всей той энтропии, которую он вынужден производить, пока он жив».

Представляет также интерес вопрос об эволюции живых систем — биологических объектов. Еще в 1935 г. биолог Э. Бауэр пришел к заключению о неприменимости принципа Ле Шателье — Брауна к определению направления эволюции живых существ. Причина заключалась в том, что этот принцип справедлив для систем, находящихся в термодинамически равновесном состоянии. Он указывает на условие, при котором система, выведенная из равновесного состояния, при данных условиях вновь вернется в новое равновесное состояние. Биологические же объекты не являются равновесными системами. Поэтому Бауэр сформулировал для этого случая «принцип устойчивой неравновесности» или принцип устойчивого поддержания биологической системы в условиях, удаленных от термодинамического равновесия.

*«Наш принцип, — писал Бауэр, — относится к системам, не находящимся в равновесии, и изменение состояния, иначе — реакция систем, которую наш принцип требует при изменении окружающей среды, состоит в работе против ожидаемого при данной окружающей среде равновесия, следовательно, именно против того равновесия, которое следовало бы ожидать по принципу Ле Шателье, если бы система находилась в равновесии»<sup>143</sup>.*

С развитием термодинамики необратимых процессов пришло и более глубокое понимание термодинамических свойств открытых систем. В частности, стало ясно, что открытая система в состоянии термодинамического равновесия вообще не может существовать, откуда следовало представление о биологическом объекте как о термодинамически неравновесной системе. Естественно возник вопрос о возможности анализа явлений жизни методами неравновесной термодинамики, которым занимались и занимаются многие исследователи. По некоторым проблемам здесь возникали дискуссии, которые помогали глубже разобраться в существе возникших неясностей. Это, в частности, относится к теореме Пригожина, доказанной им в 1947 г. из соотношений взаимности Онзагера. В какой-то мере эту теорему можно рассматривать как аналог принципа Ле Шателье — Брауна в равновесной термодинамике. Согласно теореме Пригожина, при данных внешних условиях, препятствующих достижению равновесного состояния, стационарное состояние системы соответствует минимальному воспроизводству энтропии. Если таких препятствий нет, то воспроизводство энтропии равно нулю. Из теоремы Пригожина следует, что *изменение состояния открытой системы всегда происходит таким образом, что скорость воспроизводства энтропии в ней уменьшается при приближении к равновесному состоянию*. Проблема состояла в том, применимо ли это положение к живому организму, которому свойственно размножение и развитие, или нет. Одни авторы

<sup>143</sup> Бауэр Э. Теоретическая биология. М., 1958, с. 51.

давали положительный ответ, поскольку живой организм можно трактовать как открытую систему, другие — отрицательный, так как вследствие эволюции биологические объекты не могут приближаться к состоянию с минимальной скоростью воспроизводства энтропии<sup>144</sup>.

Термодинамические аспекты жизнедеятельности организмов в настоящее время разрабатываются специалистами, работающими в области теоретической биологии и термодинамики.

### Эволюция взглядов на предмет термодинамики

Появление различных направлений в термодинамике и многообразие ее применения убедительно опровергали прогноз о том, что ее развитие как науки окончилось. Общие диалектические закономерности, естественно, и здесь подтвердились. Поэтому представляет интерес проследить в историческом плане эволюцию взглядов на предмет термодинамики. Ее важнейшее значение как одной из фундаментальных наук в системе человеческих знаний о природе неоднократно подчеркивалось многими исследователями. Так, Лоренц писал, что *«второе начало царствует более чем над половиной физики»*<sup>145</sup>, и в этих словах одного из великих теоретиков не было преувеличения. Позже Лауэ, говоря о термодинамике в целом, подчеркивал, что она

*«охватила теорию упругости и учение об электричестве и магнетизме, где в большинстве случаев соответствующие явления связаны с тепловыми эффектами. Короче говоря, не существует, собственно, ни одной области физики, к которой термодинамика не имела отношения. Если от нее отвлекаются, то это уже означает идеализацию»*<sup>146</sup>.

В разных местах настоящей работы мы неоднократно отмечали, что большая роль термодинамики не исчерпывается только ее научным и прикладным значением. Не менее важны методологические и философские аспекты этой науки, особенно те, которые возникли в начальный период ее развития и связаны с открытием и обоснованием первого и второго начал. Они не только способствовали правильному пониманию природы тепловых явлений, но и оказали большое влияние на формирование фундаментальных представлений современной физики. Эта сторона истории развития термодинамики особенно будет видна в следующей части нашей работы.

Большое научное и методологическое значение термодинамики подчеркивались многими учеными. Так, говоря об основных законах термодинамики, Нернст писал:

*«Начала термодинамики занимают совершенно особое место среди всех законов природы. Причин этому две: во-первых, ограничения, которым подвержено применение этих начал, если и не исчезающе малы, все же совершенно незначительны по сравнению с ограничениями остальных законов природы:*

<sup>144</sup> Подробности см. в кн. Э. Бауэра, а также: Тринчер К. С. Биология и информация. М., 1965.

<sup>145</sup> Лоренц Г. Статистические теории в термодинамике. М.—Л., 1935, с. 9.

<sup>146</sup> Лауэ М. История физики. М., 1956, с. 110.

во-вторых, нет такого процесса в природе, к которому этих начал нельзя было бы применить»<sup>147</sup>.

А акад. А. Ф. Иоффе в своих воспоминаниях прямо говорит:

*«Помнится, что термодинамику и в особенности статистическую физику я воспринимал... как конкретное развитие идей диалектического материализма»*<sup>148</sup>.

Сопоставляя все эти оценки и высказывания, мы видим глубокую эволюцию взглядов на предмет и значение термодинамики. В какой-то мере эту эволюцию можно проследить, сравнивая определения термодинамики как науки, даваемые различными учеными в различные периоды ее развития.

Во всех без исключения учебниках и монографиях в первый период развития термодинамики последняя неизменно определялась как наука о взаимосвязи между теплотой и механической работой. В этом определении нашел свое отражение тот факт, что термодинамика возникла и сформировалась под влиянием чисто утилитарных технических запросов первой половины XIX в. Ее задача усматривалась главным образом в изучении тех явлений и процессов, которые непосредственно связывались с работой тепловых машин. Именно в таком духе определяется термодинамика у Рюльмана: это наука о «механических действиях тепла и механических процессах, производимых теплотой»<sup>149</sup>.

Однако с течением времени область применения законов термодинамики расширяется. Это расширение становится возможным благодаря возникновению новых методов, новых идей и новых понятий. В сферу термодинамики попадают уже не только вопросы взаимопревращения теплоты и работы, но также и ряд других явлений из различных областей физики и химии. Ее значение как важнейшей и достаточно общей физической теории, способной объяснить многие явления природы, становится все более и более ясной.

Параллельно с расширением области применения возникают важные теоретические вопросы.

1. Каковы границы действия термодинамических законов и понятий?

2. Каков физический смысл основных термодинамических законов и понятий, в частности понятия энтропии?

3. Исчерпываются ли основы термодинамики только двумя началами?

4. Возможно ли распространение термодинамического метода на неравновесные процессы?

5. Приложимы ли методы термодинамики в такой же степени к живым объектам, как и к неживым?

Возникли, естественно, и другие вопросы. По мере того как находились ответы на эти вопросы, термодинамика все более и

<sup>147</sup> Нернст В. Опытные и теоретические основания нового теплового закона, с. 5.

<sup>148</sup> Иоффе А. Ф. Встречи с физиками. М., 1960, с. 11.

<sup>149</sup> Rühlmann R. Handbuch der Mechanischen Wärmetheorie, Bd. I, S. 2.

более уходила от своей простейшей первоначальной задачи — изучения взаимосвязи теплоты и механической работы.

В конечном итоге к началу текущего века термодинамика превратилась в науку, охватывающую все изменения, которые могут претерпевать физические и химические системы, в том числе изменения формы и размеров, кристаллической структуры, химического состава и т. п.

Уже в этот период термодинамика определялась как наука о физических и химических явлениях, протекающих в системах, находящихся в состоянии термодинамического равновесия.

Дальнейшее развитие термодинамики происходило в следующих направлениях: а) расширение и обобщение основных понятий на область неравновесных состояний и процессов; б) исследование логической структуры, ее основных понятий и законов; в) разработка новых термодинамических методов исследования; г) расширение области применения термодинамики, включая и биологические объекты, перенесение методов и понятий термодинамики в другие науки, в частности в теорию информации.

Все это вместе взятое привело к совершенно иному взгляду на предмет термодинамики, которая стала рассматриваться как наука, изучающая общие феноменологические закономерности тепловой формы движения материи.

В таком духе определяется термодинамика, например, Мейкснером в докладе «Новейшее развитие термодинамики» (1958):

*«Термодинамика давно рассматривалась как существенная область физики, занимающаяся изучением тепловых явлений. Однако со временем, по мере включения в нее химических реакций, теплового излучения, электромагнитного поля и других, она все больше и больше приобретала характер всеобщей науки. Лучшее всего термодинамику можно охарактеризовать словами, сказав, что она охватывает все состояния континуальной материи и устанавливает общие связи между этими состояниями»<sup>150</sup>.*

<sup>150</sup> Meixner I. Neue Entwicklungen der Thermodynamik.— В сб.: Veröffentlichliche Naturwissenschaft, Heft. 72. Aachen, 1960, S. 3.



---

## Часть третья

### СИНТЕЗ ТЕРМОДИНАМИКИ И МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ. ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

---

#### ГЛАВА IX. РАЗВИТИЕ МОЛЕКУЛЯРНО- КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ В XIX В.

#### § 23. Начальный период

##### Общие замечания

В первой части книги был рассмотрен вопрос о происхождении и развитии корпускулярных представлений о природе теплоты. Уходящая своими корнями к античным натурфилософам, корпускулярная гипотеза, рассматривавшая теплоту как род движения, мало-помалу забывалась вместе с трудами, в которых она излагалась. Этому обстоятельству в значительной степени способствовали два фактора: широкое распространение и длительное господство теории теплорода и отсутствие теоретической и экспериментальной основы, на которой могла бы развиваться корпускулярная гипотеза и успешно конкурировать с теорией теплорода.

Между тем в работах таких физиков, как М. В. Ломоносов, Д. Бернулли, Румфорд и некоторых других, содержались вполне зрелые мысли относительно сущности теплового движения. Не хватало лишь некоего принципа, который все поставил бы на свое место и превратил корпускулярную гипотезу в научно обоснованную теорию.

И подобно тому, как принцип эквивалентности теплоты и работы, окончательно показав несостоятельность теории теплорода, лег в основу развития феноменологической теории теплоты — термодинамики, точно так же этот принцип положил начало превращению корпускулярной гипотезы в современную молекулярно-кинетическую теорию теплоты. Естественно, что, отбросив теорию теплорода и признав, что теплота есть особый род движения частичек тела, физики дальнейшие свои усилия направили к тому, чтобы выяснить особенности этого движения, его закономерности и применить полученные сведения к объяснению наблюдаемых на опыте тепловых закономерностей вещества. Последовательное решение всех этих задач привело первоначально к возникновению и развитию молекулярно-кинетической теории газов, превратившейся впоследствии в важнейший раздел современной теоретической физики — статистическую физику.

Можно указать три основных периода в развитии статистической физики.

1. Развитие молекулярно-кинетической теории и ее синтез с феноменологической термодинамикой. Этот период начинается с середины XIX в. и продолжается до начала XX в.; он связан в первую очередь с трудами Клаузиуса, Максвелла и Больцмана.

2. Развитие общей статистической механики как физической теории, призванной объяснить, в первую очередь на основе определенных представлений о молекулярном строении и механизме взаимодействия частиц системы, наблюдаемые на опыте значения физических величин в состоянии их термодинамического равновесия. Второй период — это период создания статистической термодинамики. Его основоположником прежде всего является Д. В. Гиббс. Большой вклад в этот период внес своими трудами А. Эйнштейн. Гиббсовская статистическая механика сыграла важную роль в развитии современной физики. Второй период можно датировать с момента выхода классической монографии Гиббса «Основные принципы статистической механики» (1902).

3. Открытие и дальнейшее развитие квантовых статистик. Этот период тесно связан с возникновением и постепенным проникновением в термодинамику и статистическую механику квантовой теории М. Планка. Этот период начинается с 1924 г. и прежде всего связан с исследованиями В. Паули, Ш. Бозе, А. Эйнштейна, Э. Ферми и П. Дирака.

В последующих главах будет рассмотрено развитие этих трех периодов.

Молекулярно-кинетическая теория теплоты и механическая теория теплоты развивались более четверти века параллельно и в значительной мере независимо друг от друга. Только во второй половине 70-х годов прошлого века наметился синтез, который ознаменовался великим открытием Больцмана — обоснованием статистической природы второго начала термодинамики.

По мере развития молекулярно-кинетической теории расширяются ее содержание и область применения. Достигнув больших успехов в объяснении свойств газов, она начинает применяться и для объяснения свойств жидкостей и твердых тел.

### **Идеи Уотерстона, Герапата, Джоуля и Крёнига**

Несмотря на то, что повсеместное распространение теории теплорода вытеснило учение о теплоте как роде движения и привело почти к полному забвению, труды основоположников корпускулярной гипотезы тем не менее не были забыты. К середине XIX в. намечается возрождение этого учения. Появляются сочинения, авторы которых пытаются не только обосновать атомистику с точки зрения философии и естествознания, но и применить ее для объяснения конкретных физических явлений. Это возрождение связано прежде всего с тем, что наука в указанный период получила дальнейшее развитие, были открыты новые факты и исследованы явления, которые успешно объяснялись с точки зре-

ния атомистики. В трудах философов развивается общая теория строения материи, основанная на атомистической гипотезе. Наряду с этим дается научно аргументированная критика теорий противников атомистики и в первую очередь последователей немецких философов Канта, Гегеля и Шеллинга, которые, как известно, не признавали атомистического учения.

Именно в рассматриваемый период появляются и первые работы, положившие начало развитию молекулярно-кинетической теории газов, т. е. теории, пытавшейся объяснить физические свойства газов (в том числе и газовые законы) на основе атомистики. Обычно первые разработки этой теории связывают с публикацией мемуаров Джоуля и Крёнига в 50-х годах XIX в. Между тем еще за несколько лет до их работ в ту пору малоизвестный английский ученый Дж. Дж. Уотерстон представил в «Philosophical Transaction» статью «О физической среде, состоящей из свободных и вполне упругих молекул, находящихся в движении» (1845), в которой развил основные представления элементарной кинетической теории газов. Отношение к этой работе представителей «большой науки» весьма характерно в годы царствования теории теплорода. Она не встретила не только сочувствия и понимания, но была охарактеризована как «пустая, если не бессмысленная», и основанная на «чисто гипотетических принципах». Естественно, что опубликована она не была и только спустя почти 50 лет Рэлей обнаружил ее в архиве Королевского общества и в 1892 г. опубликовал со своими примечаниями<sup>1</sup>. Обзор развития молекулярно-кинетической теории газов мы и начнем с краткого обзора этой работы Уотерстона.

Согласно Уотерстону, тела состоят из мельчайших частиц — молекул, находящихся в непрерывном движении. Это движение и обуславливает теплоту тел. Характер молекулярного движения зависит от агрегатного состояния тела. У твердых тел молекулы колеблются около некоторого положения равновесия. В газах же они движутся поступательно. Принципиально новым моментом теории Уотерстона по сравнению со старой корпускулярной гипотезой является представление молекул в виде абсолютно твердых упругих шариков. Это чисто механическая модель молекулы сыграла в последующей истории развития молекулярно-кинетической теории газов большую роль. Говорят, что к идее этой модели Уотерстон пришел, наблюдая за бильiardными шарами. Увлечение этой игрой подсказало ему также и мысль о столкновениях молекул. Любопытно замечание по этому поводу Коулсона, который пишет:

*«Начальное развитие научных идей (хотя и не обязательно их окончательный вид) обязано ненаучным факторам большим, чем это обычно полагают. Было как-то сказано по одному поводу, я говорю о лорде Рэлее, что если бы Максвелл, Клаузиус и другие также были фанатиками бильярда, мы были бы свидетелями более быстрого прогресса на ранней стадии развития теории»<sup>2</sup>.*

<sup>1</sup> Philosophical Transactions, (A), 1892, v. 183, p. 1.

Может быть, автор этого замечания и прав, если вспомнить, что, например, развитие теории удара во многом обязано увлечению биллиардом Кориолиса.

Для количественных вычислений Уотерстон рассматривает упругий удар совокупности молекул-шариков о горизонтально расположенную поверхность (плиту). Путем несложных расчетов он находит выражение для давления (упругости) газа, которое оказывается пропорциональным плотности газа и живой силе его молекул. Он показывает, что следствием этой зависимости является, в частности, закон Бойля—Мариотта. В своей работе Уотерстон затронул и другие вопросы кинетической теории газов, получив в некоторых случаях также верные результаты: температура газа связывалась со средней кинетической энергией молекул, рассматривались явления диффузии и теплопроводности, расчет скоростей молекул.

*«Фактически все основные идеи кинетической теории на первой стадии ее развития (за исключением максвелловского распределения по скоростям) уже содержались в этой работе»<sup>3</sup>.*

И вот такая замечательная работа была похоронена в архиве. Б. И. Спасский в своей «Истории физики» справедливо отмечает, что исследование Уотерстона противоречило

*«и установленным физическим представлениям, и укоренившимся методологическим принципам. Ведь тогда еще считалось общепризнанным, что теплота есть «невесомая материя», а с другой стороны, еще были сильны традиции ньютоновской физики, запрещающей «измышление гипотез»<sup>4</sup>.*

В ряду работ начального периода развития молекулярно-кинетической теории газов следует упомянуть и рассмотренную выше работу Ранкина «О вихревой теории упругости с приложением к теории газов и паров».

Ряд исследований по молекулярно-кинетической теории газов, появившихся после указанного открытия, начинается работой Джоуля «Некоторые замечания о теплоте и строении упругих жидкостей» [41, с. 31].

Экспериментальные исследования английского физика, завершившиеся открытием механического эквивалента теплоты, естественно, не могли не привести его к важным теоретическим заключениям относительно природы теплоты. И действительно, еще в 1848 г. Джоуль прочитал перед членами Манчестерского философского общества доклад, в котором изложил свои взгляды на природу теплоты и физические свойства газов. Именно этот доклад и составил содержание упомянутой выше его работы, которая по предложению Клаузиуса позже была перепечатана в «Philosophical Transactions».

<sup>2</sup> Коулсон К. Межатомные силы — от Максвелла до Шредингера. — УФН, 1963, т. 81, в. 3, с. 545.

<sup>3</sup> Монролл Э. К столетию статистической механики. — УФН, 1965, т. 87, в. 2, с. 342.

В этой работе приведены краткие биографические сведения об Уотерстоне.

<sup>4</sup> Спасский Б. И. История физики, ч. II, с. 44.

Еще Герапат в 1821 г., приняв гипотезу о молекулах как упругих шариках, движущихся прямолинейно, пытался построить на этой основе кинетическую теорию газа. Но ему это не удалось<sup>5</sup>.

Приняв гипотезу Герапата в качестве наиболее вероятной, Джоуль поставил перед собой задачу вычислить давление газа на стенку сосуда, в котором он находится.

В основу расчета Джоуль положил следующие допущения: а) движение каждой молекулы происходит с постоянной скоростью, пока она не столкнется со стенкой сосуда; б) удар молекулы о стенку является абсолютно упругим. Для простоты расчета рассматривался сосуд кубической формы, причем совокупность всех движущихся молекул разделялась на три потока, перемещающихся соответственно во взаимно перпендикулярных направлениях между каждой парой противоположных граней сосуда. Этот ставший классическим прием Джоуля применяется и в настоящее время при расчете давления в элементарной кинетической теории газов.

Расчет привел Джоуля к фундаментальным представлениям о связи между полной «живой силой» всех молекул («теплотой газа»), давлением и температурой. Эти величины оказались связанными между собой пропорциональной зависимостью:

*«Так как давление газа возрастает с температурой в арифметической прогрессии и так как давление пропорционально квадрату скорости частиц или, другими словами их vis viva (живой силе), то отсюда следует, что абсолютная температура, давление и vis viva пропорциональны друг другу»* [41, с. 37].

Здесь же Джоуль вычисляет и среднюю скорость молекул газа (водорода), которая оказалась равной 6225 фут/с (1850 м/с).

Далее он показывает, что теплоемкость газа, согласно кинетическим представлениям, «выражается общей суммой vis viva при данной температуре.

Однако при попытке вычислить эту теплоемкость он столкнулся с затруднением, которого преодолеть не смог. В основу этого вычисления он положил гипотезу Герапата, полагая, что теплоемкость газа должна слагаться только из «живых сил» поступательно движущихся молекул газа. Вычисленная таким образом теплоемкость оказалась значительно меньше найденной экспериментально. Так, удельная теплоемкость водорода, по наиболее точным данным Делароша и Берара, равнялась 2,362 кал/(г·град), в то время как теория приводила к значению 1,606 кал/(г·град). Большие расхождения получались и для других газов. Опубликованные позже новые данные о теплоемкостях газов Реньо также не принесли успеха теории Джоуля. Попытки найти какое-либо удовлетворительное теоретическое объяснение этим расхождениям успеха не имели. Казалось бы, трудности теории непреодолимы.

---

<sup>5</sup> Подробнее см.: Bruschi S. G. The development of the Kinetic theory of gases, I. Gerapath. Bull. Brit. Soc. History Science, 1957, 13/2, 13/18.

Между тем Джоуль был глубоко убежден в правильности новой, динамической, как он ее называл, теории тепла. Поэтому причину неувязки теории с экспериментом он видел в несовершенстве экспериментальных определений теплоемкостей газов:

*«Экспериментальные данные Делароша и Берара,— писал Джоуль,— неизменно выше величин, требуемых гипотезой. Следует, однако, иметь в виду, что хотя опытные исследования Делароша и Берара и считаются лучшими из всех, проведенных до сих пор, они сильно отличаются от исследований других ученых. Однако я уверен, что исследования, предпринятые м-ром Реньо для французского правительства, охватят и важную проблему о теплоемкости тел и что мы можем в скором времени ожидать новой серии определений удельных теплот газов, отличающихся всей той точностью, какой вполне заслуженно прославился этот замечательный исследователь. А до этого времени было бы, пожалуй, лучше воздержаться от каких-либо дальнейших видоизменений динамической теории, с помощью которых ее выводы могли бы быть приведены в более полное согласие с данными опыта» [41, с. 38].*

Однако здесь Джоуль оказался не прав, поскольку причина расхождений именно и заключалась в несовершенстве динамической теории, в ее упрощенном представлении о характере движения многоатомных молекул.

Почти одновременно с исследованием Джоуля приват-доцент Гейдельбергского университета в Германии Л. Вильгельми опубликовал работу «Опыт математико-физической теории теплоты», которая интересна тем, что в ней впервые систематически приводится представление о взаимодействии молекул. Согласно Вильгельми, благодаря этому взаимодействию молекулы находятся в постоянном движении. Теплоту он рассматривает как эффект, зависящий от скорости колебаний молекул:

*«Абсолютная теплота молекулы пропорциональна квадрату скорости, с которой она проходит через положение равновесия. Температура тела пропорциональна или равна живой силе колеблющихся молекул» [53, с. 205].*

Из теории Вильгельми гипотеза Герпата вытекала как следствие. Действительно, если теплота тела определяется живой силой колебательного движения молекул, то интенсивность этого движения должна повышаться с увеличением температуры. Применительно к газам это означает, что при некоторой температуре интенсивность колебаний станет настолько большой, что взаимодействие между ними практически исчезнет вследствие ослабления молекулярных сил. Тогда молекулы начнут двигаться в пространстве прямолинейно до тех пор, пока не столкнутся со стенкой сосуда или другой молекулой.

Возможность упрощенного представления молекулярного движения и взаимодействия в газах обусловила то обстоятельство, что газообразное состояние вещества явилось первым объектом, к которому была применена кинетическая теория теплоты. Как мы помним, к газам также впервые были применены и законы термодинамики. Теперь задача состояла в том, чтобы на основе молекулярно-кинетической теории объяснить феноменологические закономерности, в частности известные газовые законы.

Такую программу впервые попытался провести А. Крёниг в своем сочинении «Основания теории газов»<sup>6</sup>. Рассмотрим кратко его содержание. Отмечая, что «теперь стало общепринятым рассматривать теплоту как род движения», Крёниг вместе с тем подчеркивает, что еще не существует ясных представлений о характере этого движения.

*«По крайней мере, для газообразных тел,— говорит он,— которые соответствуют всем требованиям наглядности и ясности, эта гипотеза позволяет объяснить ряд фактов. Газы следует рассматривать состоящими из молекул, которые ведут себя как твердые идеально упругие шары и движутся с известными скоростями в пространстве».*

Движение молекул происходит прямолинейно с постоянной скоростью до столкновения со стенкой или другой молекулой. По-видимому, у Крёнига впервые встречается мысль о необходимости привлечения в молекулярно-кинетическую теорию газов статистических представлений. Говоря о характере движения молекул, он пишет:

*«Путь каждой молекулы настолько неупорядочен, что вычислить его не представляется возможным. Однако, привлекая законы теории вероятностей, можно тем не менее вместо полного беспорядка получить полный порядок»<sup>7</sup>.*

Последующего развития эта мысль у Крёнига не получает; тем не менее ее важно отметить, так как в скором времени она вновь появляется и рассматривается уже в более широком аспекте в основополагающих трудах Клаузиуса и Максвелла.

Таким образом, проследившая на примере трудов Уотерстона, Джоуля и Крёнига начальную стадию развития молекулярно-кинетической теории, мы видим, что уже в этот период были созданы предпосылки для построения общей теории газов на основе атомистических воззрений.

Развивая свои идеи дальше, Крёниг вычисляет давление газа на стенку сосуда. Предполагая, что сосуд имеет форму прямоугольного параллелепипеда с ребрами  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  и что молекулы движутся с равными скоростями по трем взаимно перпендикулярным направлениям, параллельным ребрам сосуда (прием Джоуля), он находит, что импульс, переданный молекулой стенке сосуда, будет равен

$$p' = mca,$$

где  $m$  — масса молекулы,  $a$  — число ударов ее о стенку,  $c$  — скорость ее.

Число ударов молекулы за единицу времени, как нетрудно видеть, будет равно  $c/(2X)$  для молекулы, движущейся параллельно оси  $X$ . Таким образом, величина импульса определится выражением

$$p' = mc^2/(2X).$$

<sup>6</sup> См.: Krönig A. Grundzüge einer Theorie der Gase. Pogg. Annalen, 1856, Bd. 99, S. 318.

<sup>7</sup> Там же, с. 318.

Так как, согласно предположению, между каждой парой противоположных стенок сосуда движется  $\frac{1}{3}$  всех молекул, то в направлении оси  $X$  общее воздействие молекул на стенку (грань  $YZ$ ) будет равно

$$p' = \frac{1}{3} n \frac{mc^2}{2X}.$$

Соответствующее воздействие на единицу площади (т. е. давление) равно

$$p = \frac{p'}{YZ} = \frac{nmc^2}{6XYZ}.$$

Поскольку произведение  $XYZ$  равно объему сосуда  $V$ , то величина давления окончательно выразится уравнением

$$p = \frac{nmc^2}{6V},$$

или

$$pV = \frac{1}{6} nmc^2.$$

Предложенный Крёнигом расчет давления газа был положен в основу позднейших уточненных выводов основного уравнения кинетической теории газов. Уточненных потому, что, во-первых, Крёниг допустил существенную ошибку, приведшую к появлению в уравнении неверного числового коэффициента  $\frac{1}{6}$  (вместо  $\frac{1}{3}$ , как это должно было быть), во-вторых, весьма упрощенным оказалось допущение об одинаковости скоростей всех молекул газа.

Однако основной результат все же оказался правильным: давление газа было пропорционально суммарной «живой силе» молекул  $n(mc^2/2)$  в полном согласии с предположением основоположников молекулярно-кинетической теории.

Все рассмотренные выше работы, по существу, лишь этапы на пути к созданию кинетической теории газов. Важнейший вклад в ее развитие был внесен трудами Клаузиуса.

## § 24. Клаузиус и Максвелл

### Развитие молекулярно-кинетической теории газов Клаузиусом

Выше мы видели, какой огромный вклад в развитие термодинамики внесли труды выдающегося немецкого теоретика. Столь же многим обязана Клаузиусу и кинетическая теория теплоты, в частности молекулярно-кинетическая теория газов.

Развивая феноменологическую теорию теплоты, Клаузиус, естественно, не мог не задумываться о ее природе. Уже в 1850 г. у него возникла идея о том, что теплоту следует рассматривать как проявление «живой силы» молекул газа и что на этой основе можно найти объяснение многим закономерностям в теории газов. В то время Клаузиус ничего на эту тему не опубликовал, считая



свои идеи недостаточно разработанными и необычными для широких кругов физиков. По его собственному признанию, он ничего не знал о том, что подобные идеи выдвигались значительно раньше до него. Во время личной встречи с В. Сименсом Клаузиус узнал, что Джоуль пришел, по существу, к таким же результатам. Это побудило немецкого ученого к решению опубликовать основные положения своей теории. Выход сочинения Крёнига укрепил это решение. Так появилась в 1857 г. большая работа Клаузиуса «О роде движения, которое мы называем теплотой» [69, S. 229—260].

В отличие от Джоуля, полагавшего, что молекулы газа совершают колебательное движение, Клаузиус высказывается совершенно определенно:

*«Новая теория газов, получившая название кинетической, допускает, что молекулы газов не колеблются около определенных положений равновесия, но движутся прямолинейно с постоянной скоростью до тех пор, пока они не ударятся о другие молекулы газа или же о непроницаемую стенку; после этого вследствие отражения они получают новые направления движения, причем, однако, живая сила их движения в среднем сохраняет ту же величину, какую она имела до столкновений»* [41, с. 43].

В работе 1857 г. Клаузиус показывает, что коэффициент пропорциональности между давлением и живой силой в уравнении Крёнига должен быть не  $\frac{1}{6}$ , а  $\frac{1}{3}$ , т. е. что это уравнение должно иметь вид .

$$pV = \frac{1}{3} nmc^2.$$

Однако вывод этого уравнения, данный в указанной работе, в дальнейшем Клаузиуса не удовлетворил. В частности, более простой вывод можно получить, если допустить, что

*«молекулы движутся от стенки к стенке без взаимных столкновений. Задача состоит в том, чтобы показать независимость результата расчета от этого допущения»* [69, с. 256].

Второе доказательство основного уравнения кинетической теории газов было без изменений помещено Клаузиусом в третий том «Механической теории теплоты».

Ввиду принципиальной важности этой части сочинения Клаузиуса приведем данный им вывод основного уравнения.

Прежде всего Клаузиус уточняет характер взаимодействия молекул со стенкой сосуда. Взаимодействие молекулы со стенкой носит случайный характер, однако конечный результат огромного числа таких взаимодействий можно предсказать:

*«Можно почти достоверно принять, что после отражения молекулы в среднем обладают той же самой живой силой, какую они имели в момент налета, и что среди отраженных молекул все направления движений по отношению к стенке представлены совершенно так же, как были представлены направления движения налетевших на стенку молекул»* [41, с. 45].

Отсюда Клаузиус делает вывод, что каждое отдельное столкновение совершается по законам упругого удара и что каждая молекула движется с одной и той же неизменной при данных условиях скоростью. При этом стенка должна получать удвоенное ко-

личество движения от всех молекул (по направлению нормали к стенке). В этом пункте Клаузиус указывает на ошибку в рассуждении Крёнига,

*«который при своем определении давления принял в расчет лишь однократное количество движения молекул, ударяющихся о стенку, поэтому и для давления он получил лишь половину той величины, какую она имела в действительности»* [41, с. 45].

Сущность давления, согласно Клаузиусу, такова:

*«Действие каждого отдельного удара вследствие малой массы молекулы очень незначительно, но зато число ударов, приходящихся в течение единицы времени даже на самый малый элемент поверхности, доступной нашему наблюдению, очень велико. Отсюда для нашего восприятия создается ложное впечатление, будто стенка получает сообщенное ей количество движения не благодаря отдельным толчкам, а под влиянием постоянно действующей силы, направленной изнутри наружу. Эта сила и есть та самая, которую мы называем давлением»* [41, с. 48].

Клаузиус рассматривает идеальный (по его терминологии, совершенный) газ, который должен удовлетворять следующим условиям.

1. Объем, занятый молекулами газа, ничтожно мал по сравнению с объемом сосуда, в котором находится газ.

2. Время одного столкновения должно быть исчезающе мало по сравнению с временем между двумя столкновениями.

3. Влияние молекулярных сил на взаимодействие молекул должно быть исчезающе мало.

Эти условия позволяют Клаузиусу представить молекулы газа *«упругими материальными точками»*, а силы взаимодействия между ними вводить только тогда, когда молекулы находятся в непосредственной близости.

Далее он предполагает, что всем молекулам можно приписать некоторую среднюю скорость, хотя *«фактически между скоростями отдельных молекул имеются очень большие различия»*.

Вычисление давления сводится к следующему: пусть к стенке сосуда с площадью в одну квадратную единицу примыкает слой газа толщиной  $dx$ . Если  $N$  — число молекул в единице объема, то количество молекул в рассматриваемом слое будет равно  $Ndx$ . Молекулы этого слоя движутся по всевозможным направлениям, каждое из которых равновероятно. Количество молекул, направления скоростей которых лежат между углами  $\theta$  и  $\theta + d\theta$ , будет равно

$$\frac{2\pi \sin \theta d\theta N dx}{4\pi} = \frac{1}{2} N \sin \theta d\theta dx,$$

причем следует принимать во внимание только те углы, величина которых меньше  $\pi/2$  (так как молекулы движутся по направлению к стенке). Путь, который пролетает молекула под углом, для того чтобы достичь стенки, равен  $dx/\cos \theta$ . Затраченное на этот пролет время  $\tau = dx/(u \cos \theta)$ , где  $u$  — скорость молекулы. Следовательно, общее количество молекул, которые в течение единицы времени пролетают через слой и достигают стенки, будет равно

$$\frac{1}{2} N \sin \theta d\theta dx \frac{u \cos \theta}{dx} = \frac{1}{2} Nu \cos \theta \sin \theta d\theta.$$

Каждая из этих молекул под влиянием силы, с которой на нее действует стенка во время удара, теряет составляющую скорости, перпендикулярную стенке и равную  $u \cos \theta$ . Затем молекула снова получает такую же составляющую скорости, но в противоположном направлении. Таким образом, полное изменение скорости равно  $2u \cos \theta$ ; следовательно, в результате удара о стенку молекула приобретает в направлении отрицательной нормали импульс, равный  $2mu \cos \theta$ . Сама же стенка получает такой же импульс, но в противоположном направлении.

Полный импульс, переданный стенке всеми молекулами, будет равен

$$\frac{1}{2} Nu \cos \theta \sin \theta d\theta \cdot 2mu \cos \theta = Nmu^2 \cos^2 \theta \sin \theta d\theta.$$

Это и будет давление газа со стороны тех молекул, скорости которых лежат в интервале  $\theta$  и  $\theta + d\theta$ .

Давление газа на данную стенку получим в результате вычисления интеграла:

$$p = \int_0^{\pi/2} Nmu^2 \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{3} Nmu^2.$$

Мы получили основное уравнение кинетической теории газов в общепринятой в настоящее время форме.

Принципиально новым шагом в развитии молекулярно-кинетической теории теплоты явилось допущение Клаузиуса о том, что молекулы могут обладать внутренним движением (частицы молекул — атомы могут совершать колебательное и вращательное движение). «Имеются даже определенные основания, говорящие за допущение подобных движений», — писал он.

Подтверждение своего предположения о наличии внутренних движений в сложных молекулах Клаузиус видит в том, что

*«живая сила поступательного движения слишком мала для того, чтобы полностью представить собою всю заключенную в газе теплоту... Согласно вычислению, превышение всей живой силы велико у газов сложного химического состава, у которых в состав одной молекулы входит большое количество атомов»* [41, с. 44].

В связи с этим Клаузиус решает следующую задачу:

*«Как относится живая сила поступательного движения ко всей живой силе, содержащейся в газе, т. е. к полной теплоте газа?»* [41, с. 67].

Задача эта отнюдь не праздная, поскольку имеются факты, находящиеся в кажущемся противоречии с молекулярно-кинетической теорией. Эти противоречия в ряде случаев обусловлены игнорированием сложной структуры молекул.

Надо сказать, что гипотеза о сложной структуре молекул газов была высказана некоторыми французскими химиками (Дюма, Лораном и Жераром) несколько раньше. Об этом об-

стоятельстве Клаузиус в период написания своей статьи «О роде движения» не знал. Вердэ и Мариньяк обратили его внимание на труды указанных ученых после того, как статья была переведена на французский язык. Клаузиус, однако, подчеркивает, что французские химики пришли к этой гипотезе из совершенно иных, чисто химических соображений, в то время как он основывался на соображениях физических.

Клаузиус высказывает важное положение, которое можно считать простейшим выражением закона о равномерном распределении энергии по степеням свободы:

*«Я считаю вероятным, что с помощью приведенной выше гипотезы о составе молекул простых веществ удастся все объемные отношения газов свести к закону, согласно которому отдельные молекулы всех газов по отношению к своему поступательному движению обладают равной живой силой»* [41, с. 57].

*«Что касается вообще объемного отношения газов, взятых при равной температуре и под одинаковым давлением, то Авогадро выразил его с помощью закона, что в равных объемах различных газов содержится одинаковое число молекул; я же предложил закон, согласно которому молекулы различных газов имеют равную живую силу поступательного движения. Оба эти закона приводят к одним и тем же объемным числам, но они отличаются друг от друга тем, что закон Авогадро устанавливает отношение между объемом и числом молекул просто как факт, между тем как предложенный мною закон дает возможность выяснить и механическую причину этого отношения»* [41, с. 59].

Атомы, входящие в состав сложных молекул, должны совершать колебательное движение друг относительно друга. Кроме того, молекулы как целое движутся не только поступательно, но могут совершать также и вращательное движение.

*«Живая сила всех этих движений вместе с внутренней работой, связанной, быть может, с повышением температуры, образует энергию газа. Спрашивается,—говорит Клаузиус,—в каком отношении находится часть энергии, представленная живой силой поступательного движения, ко всей энергии».*

Рассматривая идеальный газ, он отмечает, что его энергия (по современной терминологии, внутренняя энергия) является функцией одной лишь температуры. Тогда для единицы массы газа приращение энергии  $\Delta U$  при нагревании на  $\Delta T$  будет равно

$$\Delta U = c_v \Delta T.$$

Далее Клаузиус показывает, что путем несложных преобразований полную живую силу молекул газа, находящихся в единице объема  $n (mi^2/2) = K$ , можно привести к виду

$$\frac{1}{2} n m i^2 = \frac{3}{2} p v.$$

Но так как, согласно объединенному уравнению,  $p v = RT$ , то последнее равенство можно записать в виде

$$K = \frac{3}{2} RT,$$

откуда следует, что при приращении температуры на  $\Delta T$  «живая сила» получит приращение

$$\Delta K = \frac{3}{2} R \Delta T.$$

Разделив это выражение на приращение энергии газа, Клаузиус получает

$$\frac{\Delta K}{\Delta U} = \frac{3}{2} \frac{R}{c_V}$$

Если воспользоваться уравнением Майера  $c_p - c_V = R$ , то последняя формула легко приводится к виду

$$\frac{\Delta K}{\Delta U} = \frac{3}{2} \left( \frac{c_p}{c_V} - 1 \right).$$

Приняв в качестве вероятного значения  $c_p/c_V$  данные Клемана и Дезорма, Клаузиус для двухатомных газов ( $c_p/c_V = 1,367$ ) получает  $\Delta K/\Delta U = 0,55$ . Позже, с более точным значением отношения  $c_p/c_V = 1,410$ , он нашел, что  $\Delta K/\Delta U = 0,615$ .

Этот расчет, как будет видно из дальнейшего, положил начало молекулярно-кинетической теории теплоемкостей газов.

В рассматриваемой работе Клаузиус также вычисляет скорость молекул газа. Он нашел, что при нормальных условиях скорость молекул водорода равна 1844 м/с, кислорода — 461 м/с и азота — 402 м/с.

После публикации статьи «О роде движения» ряд ученых выступил с возражениями против развитой Клаузиусом молекулярно-кинетической теории газов. Одним из аргументов его противники считали числовые значения скоростей молекул, которые находились, по их мнению, в явном противоречии с опытом: так, голландский физик Бейс-Баллот, активно выступавший против теории Клаузиуса, указал, что медленное распространение дыма и медленная диффузия газов никак не могут быть приведены в соответствие с этой теорией. По его мнению, молекулы газа не могут двигаться только прямолинейно, но должны обладать еще каким-то родом движения. Труд голландского ученого «О роде движения», которое мы называем теплотой и электричеством»<sup>8</sup>, в котором содержались указанные возражения, а также развивалась, в противовес теории Клаузиуса, собственная молекулярная теория, вызвала среди физиков оживленную дискуссию.

Глубокое знание всех тонкостей теории газов подсказало Клаузиусу правильное решение кажущегося парадокса — противоречия между теорией и экспериментом. В 1858 г. он опубликовал работу «Средняя длина пути, проходимого молекулами газа» [69, S. 260—276], в которой показал, что если при выводе формулы давления газа и при расчете скоростей молекул можно было пренебречь их взаимным столкновением, то при определении молекулярного состояния газа, а также при рассмотрении процессов в них, таких, как диффузия и теплопроводность (малая теплопроводность газов также служила возражением против молекулярно-кинетической теории), решающую роль играли именно эти столкновения и их необходимо было принимать во внимание.

<sup>8</sup> См.: Pogg. Annalen, 1858, Bd. 103, S. 240.

Введя упрощения, в частности, допустив, что в пространстве, заполненном повсюду плотно молекулами, движется всего только одна молекула, и введя понятие о «сфере действия молекулы», Клаузиус показывает, что средняя длина свободного пути молекул (т. е. путь, проходимый ими между двумя последовательными столкновениями) будет равна

$$L = \lambda^3 / (\pi s^2),$$

где  $\lambda$  — среднее расстояние между двумя соседними молекулами, а  $s$  — радиус сферы их действия.

Допустив далее, что все молекулы движутся равномерно с одинаковой скоростью, Клаузиус показал, что в этом случае средняя длина свободного пробега будет меньше вычисленной, а именно будет равна

$$L = \frac{3}{4} \cdot \lambda^3 / (\pi s^2).$$

Это соотношение он формулирует в виде следующей пропорции:

*«Средняя длина пути одной молекулы так относится к радиусу сферы ее действия, как все занятое газом пространство относится к той части, которая заполнена сферами действия всех молекул» [69, S. 260—261].*

Таким образом, хотя Клаузиус и не мог указать числовое значение средней длины свободного пробега молекулы (поскольку его формулы содержали две, в то время еще неизвестные величины  $\lambda$  и  $s$ ), то по крайней мере качественно картина была ясна: вследствие постоянных столкновений друг с другом молекулы все время изменяют свое направление движения, проходя при этом ничтожно малые отрезки пути. Вследствие этого молекула даже при больших скоростях небольшой путь будет проходить за достаточно большое время. Этим самым устранялись рассмотренные выше противоречия между молекулярно-кинетической теорией и опытом.

Введение понятий числа столкновений и средней длины свободного пробега оказалось весьма плодотворным при дальнейшем развитии теории. Они, в частности, позволили рассмотреть с кинетической точки зрения такие явления, как теплопроводность и вязкость газов.

Здесь следует отметить, что процессы диффузии, теплопроводности и вязкости газов, позже объединенные в силу ряда общих черт в группу явлений переноса, служили объектом опытного исследования еще задолго до работ Клаузиуса по молекулярно-кинетической теории. Так, диффузия газов весьма тщательно изучалась шотландским профессором химии Т. Грэхемом в 1834 и 1836 гг. Начало исследованиям внутреннего трения в газах было положено парижским врачом Ж. Пуазейлем в 1839—1840 гг. Позже, в 1846 г., Грэхем расширил эти исследования.

Что касается теплопроводности газов, то здесь серьезным экспериментальным работам предшествовали некоторые теоретические исследования.

Первое экспериментальное определение (вернее, доказатель-

ство) теплопроводности газов (для водорода) было выполнено в 1860 г. Магнусом<sup>9</sup>.

Правда, последний указывает, что на проведение своих экспериментов его натолкнули некоторые наблюдения В. Грова, который еще в 40-х годах обратил внимание на любопытный факт: платиновая проволока накаливается электрическим током в водороде заметно слабее, чем в воздухе или в другом газе<sup>10</sup>.

Правда, некоторые наблюдения над теплопроводностью газов были проведены еще в более ранний период. Так, Дюлонг и Пти, изучая охлаждение тел в воздухе (1819—1820), установили, что

*«потеря тепла путем непосредственно соприкосновения с газом при прочих равных условиях не зависит от свойств поверхности охлаждающего тела, но зависит от плотности и температуры газа, причем эта зависимость такова, что скорость охлаждения остается неизменной, когда плотность и температура газа изменяются таким образом, что упругость последнего остается постоянной»* [53, вып. I, с. 210].

Клаузиус, а также независимо Поггендорф высказали предположение, что наблюдения Грова и наблюдения Дюлонга и Пти — одной и той же природы, они обусловлены теплопроводностью газов.

Следует отметить, что еще в 1859 г. Максвелл сделал попытку теоретически рассчитать скорость теплопроводности газов (см. далее). Однако Клаузиуса его вывод не удовлетворил, и он нашел необходимым

*«выступить с некоторыми существенными возражениями против примененного Максвеллом метода исследования»* [41, с. 124].

Это явилось также одной из причин появления указанной работы. Здесь Клаузиус устанавливает, что коэффициент теплопроводности газов  $K$  связан с их теплоемкостью  $c_v$  и вязкостью  $\eta$  —следующей зависимостью:

$$K = a\eta c_v,$$

где  $a$  — коэффициент пропорциональности.

Клаузиус приходит к следующим выводам относительно теплопроводности газов:

1. Теплопроводность газов хуже теплопроводности металлов. Некоторые расчеты, приведенные Максвеллом, показывают, что теплопроводность атмосферного воздуха при 0°С в 1400 раз меньше теплопроводности свинца.

2. Теплопроводность газов зависит от температуры и возрастает в такой же зависимости, как и скорость звука.

3. Теплопроводность газов в известных границах не зависит от давления газа.

4. Лучшей теплопроводностью обладают легкие газы, чем газы тяжелые. Поэтому теплопроводность водорода должна быть значительно лучше сравнительно с теплопроводностью других газов» [69, S. 326].

Как видим, Клаузиус в общем верно установил наиболее характерные особенности теплопроводности газов. Однако количественного совпадения числовых значений с данными опыта он не

<sup>9</sup> См.: Pogg. Annalen, 1861, Bd. 112, S. 497.

<sup>10</sup> См. там же.

получил. Несколько лучше обстояло дело с относительными значениями коэффициента теплопроводности, которые более или менее удовлетворительно совпадали с экспериментально найденными значениями. Последнее обстоятельство рассматривалось как подтверждение основных положений теории.

Как упоминалось выше, точный количественный расчет важнейших молекулярных характеристик процессов в газах не мог быть проведен из-за отсутствия данных относительно размеров молекул и их длины свободного пробега.

Первые попытки вычисления этих величин относятся к 1866 г., когда профессор Венского университета И. Лошмидт опубликовал работу «О величине молекул воздуха»<sup>11</sup>, в которой дал расчет диаметра молекулы воздуха. При этом Лошмидт рассуждал следующим образом: так как  $l = \sqrt[3]{\lambda^3 / (\pi D^2)}$  — длина свободного пробега молекул воздуха и так как молекулы при своем движении (каждая из них) проходят объем  $V = (\pi D^2 / 4) l$ , то общий молекулярный объем, пройденный молекулами, будет равен  $N (\pi D^2 / 4) \sqrt[3]{\lambda^3 / (\pi D^2)} = \sqrt[3]{16} N \lambda^3$ , где  $N$  — число молекул в  $1 \text{ см}^3$ . Так как, очевидно,  $N \lambda^3 = 1$ , то отношение полного объема пути, пройденного молекулами, ко всему объему газа (для единицы объема) будет равно  $\sqrt[3]{16} : 1$ .

Поскольку действительный объем молекулы меньше ее молекулярного объема, то если первый умножить на некоторое число  $V$  (его Лошмидт называет множителем сгущения), то можно получить второй. Таким образом, получается

$$V \frac{16}{3} \frac{D^2}{4} l \pi = \frac{\pi D^3}{6},$$

откуда указанный множитель будет равен  $(D/8l)$ . Его величина была найдена из отношения плотностей жидкости и пара в предположении плотной упаковки молекул в жидком состоянии. Величина множителя сгущения оказалась равной  $1/1155$ .

Поскольку Лошмидт в то время уже располагал данными о средней длине свободного пробега молекул воздуха, то он попытался вычислить именно размер молекул этого газа. Но для воздуха не был известен (его вычислить было невозможно) множитель сгущения. Однако, приняв для воздуха  $V = 1/1155$ , Лошмидт нашел, что диаметр молекулы воздуха  $D = 1,18 \cdot 10^{-6}$  мм.

Лошмидтом было также вычислено значение числа молекул в  $1 \text{ см}^3$  газа при нормальных условиях.

*Лошмидт Иозеф*  
(1821—1895)

Австрийский физик. Родился в Вене и там же получил образование в местном университете. Преподавал физику в средних учебных заведениях, позже — профессор Венского университета.

С его именем в истории молекулярно-кинетической теории связано определение числа молекул в единице объема, получившего наименование «числа Лошмидта» и дискуссия с Больцманом по поводу  $H$ -теоремы.



Оно оказалось равным приблизительно  $2,1 \cdot 10^{19}$ .

В 1877 г. был опубликован первый монографический труд по кинетической теории газов<sup>12</sup>, написанный немецким профессором О. Е. Мейером. Здесь не только были изложены последовательно работы Клаузиуса и Максвелла, но даны также многие оригинальные расчеты и уточнения существующих теорий.

### Исследования Максвелла.

#### Закон распределения скоростей молекул

Теоретические исследования великого английского физика Дж. К. Максвелла в области теории теплоты относятся как к феноменологической термодинамике, так и кинетической теории. Обратимся к классическим трудам Максвелла в области молекулярно-кинетической теории газов, которыми был внесен существенный вклад в развитие этой теории. Эти труды охватывают все важнейшие ее разделы: общие вопросы, связанные с анализом распределения скоростей молекул, условия равновесия смеси газов, явления переноса в газах (диффузия, теплопроводность и вязкость), теплоемкость газов и др. Одним из важнейших достижений Максвелла в области кинетической теории является установление закона распределения скоростей молекул, позволившего существенно уточнить многие результаты, полученные ранее Клаузиусом.

21 сентября 1859 г. на заседании Британской ассоциации наук Максвелл доложил о своих исследованиях в области молекулярно-кинетической теории газов. Этот доклад под названием «Пояснения к динамической теории газов»<sup>13</sup> был опубликован в начале 1860 г. В этом докладе, дающем также систематическое изложение кинетической теории, впервые формулируется и доказывается максвелловский закон распределения скоростей газовой молекулы.

Указанной работой Максвелла завершается период становления основ молекулярно-кинетической теории теплоты и намечаются пути ее последующего развития.

Выше мы уже видели, что расчеты Клаузиуса основывались на предположении, что все молекулы газа (который рассматривался однородным и находящимся в равновесном состоянии) имеют одну и ту же среднюю скорость. Вместе с тем было ясно, что вследствие постоянных столкновений между молекулами это допущение вряд ли будет иметь место в действительности. Поэтому возникла задача: на сколько скорости отдельных молекул однородного газа, находящегося в равновесном состоянии, могут отклоняться от некоторого среднего значения.

Поставив перед собой задачу детального теоретического исследования явлений переноса в газах, Максвелл прежде всего

<sup>11</sup> См.: Wiener Berichte, LII, Abt. 2, 1866, S. 395.

<sup>12</sup> См.: Meyer O. E. Kinetische Theorie der Gase. Breslau, 1877.

<sup>13</sup> См.: Maxwell J. C. Illustrations of the dynamical theory of gases.— В кн.: The Scientific papers, 1890, v. I, p. 377. Русский пер. в [41, с. 185—220].

<sup>14</sup> См. [8, с. 415].

обратил внимание на необходимость решения указанной выше задачи:

*«В целях создания основы для подобных исследований на строгих принципах механики я изложу законы движения неопределенного количества малых твердых и совершенно упругих шаров, действующих друг на друга только во время столкновения.*

*Если окажется, что свойства подобной системы тел соответствуют свойствам газов, то этим будет создана важная физическая аналогия, которая может привести к более правильному познанию свойств материи» [41, с. 187].*

Таким образом, используя чисто механическую модель идеального газа (что уже само по себе является весьма ценным приемом как в научном, так и методологическом отношении), рассматривая молекулы как абсолютно упругие сферы, взаимодействующие лишь в момент столкновений друг с другом, Максвелл получил возможность в духе математиков XVII—XVIII вв. провести весьма наглядно геометрически доказательство важных теорем, распространив их затем на совокупность молекул газа.

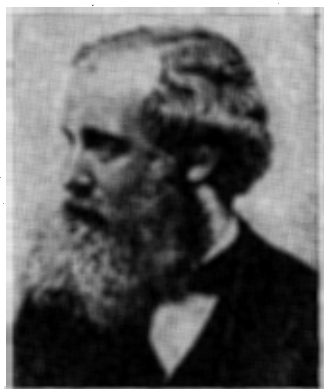
В связи со сказанным следует отметить, что метод аналогий и моделей как средство исследования физических явлений широко применялся Максвеллом во всех его теоретических исследованиях, в частности в теории электромагнитного поля. Являясь механицистом, как и большинство его современников, Максвелл, естественно, строил механические модели изучаемых явлений. Подобный метод исследования широко применяли и другие ученые как в области молекулярно-кинетической теории газов, так и в других разделах физики (электромагнетизм — Фарадей, В. Томсон и др.)<sup>14</sup>. Л. И. Мандельштам писал относительно метода моделей следующее:

*«Даже если принимать, как это иногда делают, что такого рода гипотетические модели являются в лучшем случае лишь лесами, которые могут и должны быть по окончании постройки убраны без остатка, что, сохраняясь,*

Максвелл Джемс Кларк  
(1831—1879)

Английский физик. Родился близ Эдинбурга. Образование получил в Эдинбургском и Кембриджском университетах. С 1854 г. преподаватель Тринити-Колледжа. С 1856 г. профессор Абердинского университета (Шотландия), с 1860 г. — Лондонского университета. С 1871 г. один из организаторов и первый директор Кавендишской физической лаборатории.

В истории термодинамики и статистической физики остался как автор фундаментальных классических исследований по молекулярно-кинетической теории газов, в которых получил первостепенной важности результаты (закон распределения скоростей молекул, теория теплоемкостей, статистические идеи и др.).



они могут явиться скорее препятствием при дальнейших расширениях и перестройках здания, нельзя все же, мне кажется, отрицать того, что по тем или иным причинам конкретные, подчас весьма грубые модели сыграли чрезвычайно большую роль в творчестве и Фарадея, и Максвелла, и Томсона, и ряда других замечательных творцов современной физики. Какие из этого можно сделать выводы — это вопрос другой»<sup>15</sup>.

В развитии молекулярно-кинетической теории использование механических моделей сыграло исключительно важную роль. Это связано с тем, что сама эта теория являлась вершиной достижений механистической физики.

Максвелл ставит задачу:

*«Определить среднее число частиц, скорости которых лежат между заданными пределами, после большого числа столкновений между большим числом одинаковых частиц»* [41, с. 190].

Задача эта решается Максвеллом следующим образом: пусть  $N$  — число частиц (шаров), а  $x$ ,  $y$ ,  $z$  — компоненты скорости каждой частицы по трем взаимно перпендикулярным направлениям. Тогда число частиц, скорости которых лежат соответственно между  $x+dx$ ;  $y+dy$ ;  $z+dz$ , будет  $Nf(x)dx$ ;  $Nf(y)dy$ ;  $Nf(z)dz$ , где  $f(x)$ ,  $f(y)$ ,  $f(z)$  — во всех случаях функция, подлежащая определению.

Для того чтобы найти вид функции  $f$ , Максвелл высказывает положение о независимости скоростей, согласно которому

*«существование скорости  $x$  никак не должно влиять на существование скорости  $y$  и  $z$ , так как они все находятся под прямыми углами друг к другу и не зависят друг от друга»* [41, с. 190].

Отметим попутно, что это положение Максвелла не было обосновано, а потому впоследствии подвергалось сильной критике. Ряд физиков просто считали весь вывод закона распределения скоростей неудовлетворительным, а некоторые вообще ставили под сомнение справедливость самого закона. В дальнейшем были найдены другие, более строгие способы доказательства, а также доказана экспериментально его справедливость. Отдельные критические замечания по поводу этого первого доказательства закона Максвелла будут рассмотрены ниже.

Далее Максвелл рассуждает следующим образом: поскольку, согласно положению, скорости в направлениях  $x$ ,  $y$ ,  $z$  независимы, то число частиц, скорости которых лежат в указанных выше интервалах, будет равно

$$Nf(x)f(y)f(z) dx dy dz.$$

Если предположить, что  $N$  частиц вышло в одно и то же мгновение из начала координат, то спустя единицу времени, они заполнят элемент объема  $dx dy dz$ , а число частиц, отнесенное к единице объема, будет равно

$$Nf(x)f(y)f(z).$$

<sup>15</sup> В кн.: Из предыстории радио/Под ред. акад. Л. И. Мандельштама, 1948, в. 1, с. 21, 22.

Поскольку направление координат совершенно произвольно, то данное число должно зависеть только от расстояния до начала координат, т. е.

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2.$$

Таким образом, задача свелась к решению функционального уравнения

$$f(x)f(y)f(z) = f(x^2 + y^2 + z^2).$$

Решая это уравнение, Максвелл находит, что

$$f(x) = Ce^{Ax^2}, \text{ или } \varphi(r^2) = C^3 e^{Ar^2}.$$

Постоянная  $A$  должна быть отрицательной, поскольку в противном случае «мы должны прийти к выводу, что общее число частиц бесконечно велико». Положив  $A = -1/\alpha^2$ , Максвелл последнее уравнение записывает в виде

$$f(x) = Ne^{-x^2/\alpha^2} dx.$$

Аналогичные уравнения получаются и для компонент  $x$  и  $z$ .

Константа  $C$  находится из того условия, что общее число частиц должно обладать любыми скоростями, лежащими между  $x$  и  $x+dx$ . Таким образом, Максвелл получает

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} N C e^{-x^2/\alpha^2} dx,$$

откуда  $C = 1/(\alpha\sqrt{\pi})$ . Следовательно,

$$f(x) = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-x^2/\alpha^2}.$$

Число частиц, скорости которых лежат в интервале  $u$  и  $u+du$ , составит

$$N \cdot \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2/\alpha^2} du.$$

В качестве следствия из найденного уравнения Максвелл получает выражение для средней скорости молекул:

$$u_{\text{ср}} = 2\alpha/\sqrt{\pi}$$

и для средней квадратичной скорости:

$$\bar{v}^2 = \frac{3}{2} \alpha^2.$$

Из своего расчета Максвелл приводит к выводу:

«Скорости распределяются между частицами по тому же закону, по которому распределяются ошибки между наблюдениями в теории метода наименьших квадратов. Скорости лежат в пределах от 0 до  $\infty$ , однако число молекул, имеющих большие скорости, сравнительно невелико. В дополнение к тем скоростям, которые равны во всех направлениях, может существовать и общее движение переноса всей системы частиц, которое должно быть присоединено к движению частиц друг относительно друга» [41, с. 192].

Максвелл также приходит к выводу, что среди всех скоростей молекул должна существовать одна, наиболее часто встречающаяся (наиболее вероятная скорость).

Интересна вторая часть работы Максвелла «О процессе взаимной диффузии двух или более родов движущихся частиц» [41, с. 203], в которой он впервые строго развивает молекулярно-кинетическую теорию явлений переноса и вычисляет соответствующие коэффициенты переноса — коэффициенты диффузии, теплопроводности и вязкости. В этом отношении его можно считать основоположником указанной теории, которая, как известно, в современной физике тепловых и молекулярных явлений играет очень важную роль. Следует также отметить, что Максвелл рассматривает здесь некоторые задачи, в которых фигурируют системы разнородных частиц. Эти задачи можно считать началом теории неоднородных газов, теории, блестяще развитой в первые десятилетия XX в. рядом выдающихся ученых (Д. Энскогом, С. Чепменом и Т. Каулингом).

*«В первой части настоящей работы,— пишет Максвелл,— мы показали, что движения системы большого количества малых упругих частиц бывают двух родов: одно общее движение переноса всей системы, которое может быть названо массовым движением, и другое переменное или молекулярное движение, в силу которого скорости распределяются между частицами по всем направлениям согласно известному закону. В тех случаях, которые мы исследуем, столкновения между частицами происходят столь часто, что закон распределения скоростей молекул, будучи нарушен каким-либо образом, тотчас же в неощутимо короткое время восстанавливается; таким образом, движение молекул будет все время заключаться в этом определенном переменном движении в сочетании с общим движением переноса»* [41, с. 203—204].

Несмотря на принципиальную важность результатов, полученных Максвеллом в рассматриваемой работе, методы, с помощью которых они были получены, вызвали сомнения ряда авторов. В частности, выше уже отмечалась критика предположения о статистической независимости компонент скоростей молекул газа, положенная в основу вывода закона распределения скоростей.

Ряд существенных замечаний был сделан Клаузиусом по поводу молекулярно-кинетической теории явлений переноса, в частности диффузии и теплопроводности.

Надо сказать, что Максвелл отнесся с большим вниманием к критическим замечаниям своих коллег и со многими их возражениями не мог не согласиться. В результате пересмотра ряда своих прежних результатов Максвелл опубликовал несколько новых работ, в которых признал неудовлетворительность своих основных положений, взятых в качестве основы при разработке кинетической теории газов. Так, в работе «Динамическая теория газов» [83, р. 26] (1866) он признал неубедительной идею о полной статистической независимости компонент скоростей молекул. Кроме того, анализ движений молекул газа он построил не на идее непосредственного столкновения молекул, а на признании того факта, что между молекулами газа действуют силы отталкивания, величина которых обратно пропорциональна пятой степени рас-

стояния между молекулами. Правда, последняя гипотеза Максвелла не встретила сочувствия. В «Кинетической теории газов» О. Мейер писал по этому поводу:

*«Я, пожалуй, присоединился бы к такому воззрению, которое мгновенно действующие силы удара прежней теории заменили бы постоянно действующими силами, заметными только на очень малом расстоянии; но я не могу присоединиться к новой точке зрения Максвелла и не вижу к тому никаких оснований. Во-первых, выведенный им из собственных наблюдений закон совершенно неверен для исследованных им постоянных газов... Во-вторых,— и это является наиболее важным соображением,— новая теория Максвелла, принимающая для отталкивательных сил закон уменьшения в обратном отношении пятой степени расстояний, заключает в себе внутреннее противоречие, так как согласно этой гипотезе величина действующей силы не становится ничтожно малой, когда расстояние достигает некоторой конечной величины. Таким образом, молекулы, находясь постоянно под влиянием действующих сил на расстоянии, не могут в промежутке между двумя столкновениями двигаться ни по инерции, ни прямолинейно; но тогда неверен и... закон распределения скоростей Максвелла. Одним словом, тогда рушится вся эта теория. В-третьих, новая гипотеза Максвелла противоречит не только данной теории, но и опыту. Джоуль и Томсон экспериментальным путем доказали, что между частицами газа действуют притягательные силы, а не отталкивательные (имеется в виду знаменитый опыт Джоуля—Томсона с дросселированием газа через пористую перегородку, который будет рассмотрен ниже.— Я. Г.). Поэтому всякую теорию, исходящую из гипотезы о молекулярном отталкивании, следует сразу же отвергнуть»* [53, с. 218—219].

О. Мейер не ограничивается пассивной критикой теории Максвелла, а развивает свое понимание принципиальных вопросов кинетической теории газов. В частности, он предлагает новый вариант доказательства закона распределения скоростей на основе теоретико-вероятностных представлений. Полагая, что стационарное распределение скоростей является одновременно и наиболее вероятным, Мейер свел всю задачу к отысканию такой функции распределения, которой соответствовало бы и наиболее вероятное состояние газа. Мейер, однако, не сумел довести до конца решение задачи, сформулированной в принципе правильно. Однако сама идея о том, что условие стационарности состояния равносильно максимуму вероятности, оказалась очень плодотворной. В указанной постановке задачи Мейер близко подошел к идеям Л. Больцмана, высказанным последним спустя несколько месяцев после выхода в свет книги Мейера.

Укажем еще на некоторые теоретические исследования Максвелла в области молекулярно-кинетической теории газов. В том же 1866 г. он опубликовал работу «О вязкости или внутреннем трении воздуха и других газов», в основу которой положена Беркианская лекция, прочитанная в феврале того же года.

В последующие годы возвращался Максвелл и к закону распределения скоростей. Так, этому вопросу он посвятил специальное исследование «О конечном состоянии системы молекул, взаимодействующих между собой с помощью сил особого рода» [83, р. 351]. Здесь рассматривается взаимодействие молекул с помощью сил, имеющих потенциал. В соответствующих местах

работы будут рассмотрены и другие исследования Максвелла в области молекулярно-кинетической теории.

Следует отметить, что против молекулярно-кинетической теории в целом и, в частности, против основных ее положений, сформулированных Клаузиусом, весьма активно выступал Гирн. Мы помним, что он также подвергал сомнению и тепловую аксиому Клаузиуса, пытаясь доказать ее несогласие с опытными фактами. Весьма искусный экспериментатор, Гирн и в данном случае строит свои возражения, ссылаясь на результаты проведенных им экспериментов. В ряде своих статей, как, например, «Понятие о силах в современной науке», «Экспериментальные и аналитические исследования над законами истечения и удара газа в их связи с температурой», «Экспериментальные исследования над отношением между сопротивлением воздуха и его температурой», Гирн описывает некоторые опыты, которые, по его мнению, содержат в себе *«решающее доказательство против кинетической теории газов в том виде, как она была, разработана до настоящего времени»* [41, с. 181].

Однако Клаузиус, весьма обстоятельно проанализировав эксперименты Гирна и построенные на них выводы, авторитетно показал, что несмотря на то, что свои опыты Гирн поставил весьма тщательно и хорошо их продумал и поэтому его критика *«ни в коем случае не направлена против экспериментальной стороны исследований»* Гирна, тем не менее выводы из этих опытов *«содержат в себе существенные ошибки»*, которые *«вытекали из неправильного понимания принципиальных основ кинетической теории и неправильной экстраполяции упрощающих гипотез, которые могут применяться в определенных случаях для облегчения понимания»* [41, с. 171].

В дальнейшем Гирн признал правильность возражений Клаузиуса и согласился с основными положениями молекулярно-кинетической теории.

## § 25. Развитие молекулярно-кинетической теории теплоемкостей газов

К середине XIX в. был накоплен значительный экспериментальный материал по теплоемкостям газов. К этому времени, как мы видели, были определены теплоемкости газов при постоянном давлении и постоянном объеме для многих газов. Были найдены также некоторые теоретические закономерности соотношений между этими теплоемкостями. В частности, было найдено, что отношение между этими теплоемкостями сохраняет постоянную величину для газов одинаковой атомности. Оказалось, что и молярные теплоемкости газов, молекулы которых состоят из одинакового числа атомов, также имеют одну и ту же величину. Аналогичный закон для твердых тел был открыт Дюлонгом и Пти.

Теперь задача состояла в том, чтобы объяснить все эти зако-

номерности на основе молекулярно-кинетической теории теплоты.

Начало молекулярно-кинетической теории теплоемкостей газов было положено Джоулем. Выше мы уже говорили о его подходе к этой задаче и о тех трудностях, с которыми столкнулся английский ученый.

Рассматривая молекулы как материальные точки, Джоуль вместе с тем принимал, что поступательное движение молекул является единственным видом движения, существующего в газе. Вычисленная в таком предположении теплоемкость некоторых двухатомных газов значительно отличалась от их значений, найденных ранее экспериментально.

Причина этого расхождения была указана Клаузиусом уже в первой работе, посвященной молекулярно-кинетической теории газов. Она заключалась в том, что поступательное движение молекул вовсе не является единственным видом движения молекул газа. Наряду с этим движением атомы, входящие в состав сложных молекул, должны совершать колебания друг относительно друга, а сверх того сами молекулы могут также и вращаться относительно некоторых осей в пространстве. Исходя из этой правильной предпосылки, Клаузиус вычислил отношение, в *«котором находится часть энергии, представленная живою силою поступательного движения, ко всей энергии»*. Для этого отношения он нашел выражение

$$\frac{dK}{dU} = \frac{3}{2} \left( \frac{c_p}{c_v} - 1 \right),$$

где  $dU$  — приращение полной энергии газа,  $dK$  — приращение той ее части, которая зависит только от поступательного движения. Согласно данным Клаузиуса, как мы видели, это отношение оказалось равным 0,615. Клаузиус также указал, что величина дроби  $dK/dU$  тем меньше, чем больше число атомов в молекуле.

В рассмотренной выше работе «Пояснения к динамической теории газов» Максвелл также решает аналогичную задачу. В XXIII предложении он ставит и решает следующую задачу: «Определить отношение между средними скоростями поступательного и вращательного движения после многочисленных столкновений между многочисленными телами» [41, с. 218]. Он приходит к выводу:

*«Окончательное состояние любого количества систем движущихся частиц таково, что средняя живая сила перемещения вдоль каждой из трех осей во всех системах одинакова и равна средней живой силе вращения около каждой из трех главных осей каждой частицы»* [41, с. 219].

Этот вывод Максвелла известен теперь как теорема о равном распределении энергии по степеням свободы. Правда, сам термин «степени свободы» у Максвелла еще не встречается. Он говорит о числе переменных, с помощью которых можно описать *«положение и конфигурацию молекул»*, что весьма удобно для *«математического описания и исследования вопроса»*.

Позже Максвелл по поводу этого своего открытия писал:



«В 1860 г. я исследовал отношение между обемными частями энергии, исходя из гипотезы о том, что молекулы являются упругими телами неизменной формы. К моему величайшему изумлению я нашел, что, какова бы ни была форма молекул,—если только они не идеально гладки и не шарообразны, отношение обеих частей энергии должно быть всегда одинаково, поскольку обе эти части фактически равны» [54, с. 119].

В «Динамической теории газов» Максвелл далее развивает теорию теплоемкостей газов [83, р. 26]. Он иным путем находит отношение  $\beta = dU/dK$  и приходит к такому же результату, который был получен Клаузиусом:

$$\frac{dU}{dK} = \frac{2}{3(\gamma - 1)},$$

где  $\gamma$  — отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме.

Таким образом, в итоге всех рассмотренных исследований было найдено, что если рассматривать молекулу как абсолютно гладкое сферическое тело, то вся ее энергия сводится только к энергии поступательного движения. В этом случае в формуле Клаузиуса следует положить  $dU/dK = 1$  и тогда  $\gamma = 5/3$ . Это значение  $\gamma$  было подтверждено опытами Кундта и Варбурга в 1871 г. над ртутными парами, молекулы которых можно было рассматривать как одноатомные. Позже Рамсей нашел такое же значение  $\gamma$  и для инертных газов (гелия, аргона, криптона и ксенона), молекулы которых также одноатомны.

Однако в случае двухатомных газов формула Клаузиуса уже не приводила к результатам, совпадающим с экспериментальными данными. Так, согласно Максвеллу,  $\beta$  должно быть равно 1,63 при  $\gamma = 1,408$ , в то время как теория приводит к значению  $\beta = 2$ .

Однако, несмотря на все эти неувязки, правильный путь в развитии молекулярно-кинетической теории теплоемкостей был найден. Достоянн восхищения проницательность основоположников



Больцман Людвиг  
(1844—1906)

Австрийский физик. Окончил Венский университет в 1867 г. В течение ряда лет был профессором университетов Австрии и Германии.

Основоположник современной статистической механики. Выполнил также ряд работ и в других разделах теоретической физики. По своему научному мировоззрению—стихийный материалист. Борясь против идеалистических концепций Маха и Оствальда, он с большой страстью защищал молекулярно-кинетическую теорию—фундамент развиваемой им статистической термодинамики.

кинетической теории, которые сумели проникнуть в тонкости молекулярного движения в то время, когда еще многими учеными сама реальность атомов и молекул ставилась под сомнение.

Дальнейшее развитие идеи Максвелла получили в трудах австрийского физика Людвиг Больцмана<sup>16</sup>. Начало его исследований в области молекулярно-кинетической теории газов относится к 1866 г.; когда 22-летний ученый опубликовал свою первую работу по этому вопросу. В течение последующего десятилетия он получил ряд важных результатов (см. дальше), на основе которых и сделал попытку рассмотреть в более общем плане теорию теплоемкости многоатомного газа. В 1876 г. Больцман опубликовал исследование, посвященное распределению энергии в системе материальных точек [86, S. 97]. На основании своих ранее полученных результатов он сделал здесь попытку теоретически исследовать вопрос о распределении энергии между отдельными атомами, в совокупности образующих молекулу. Больцман упоминает, что в этих своих первых исследованиях он столкнулся с теми же трудностями, что и Клаузиус и Максвелл, а именно: в случае двух, трех (и более) атомных молекул теория приводила к *«значению внутримолекулярной живой силы большему, чем в действительности давал опыт»*. В рассматриваемой работе, отмечая эти затруднения теории, Больцман указывает:

*«Максвелл был первым, кто подчеркнул эти трудности и наметил контуры теории теплоемкостей многоатомных газов».*

Больцман идет дальше Максвелла и рассматривает число  $\mu$ , позволяющее ему сложную (многоатомную) молекулу представлять как механическую систему, положение которой описывается

*«некоторым числом переменных, требующихся для определения абсолютного положения всех составных частей молекулы в пространстве и их положения друг относительно друга».*

Это число было позже названо числом степеней свободы молекулы. Правда, это понятие уже применялось в динамике системы материальных точек, но Больцман впервые понял целесообразность перенесения этого чисто механического (вернее, геометрического) понятия в молекулярно-кинетическую теорию.

Для учета сил взаимодействия между составными частями сложной молекулы Больцман вводит особую величину, представляющую

*«потенциальную энергию, приходящуюся на долю каждой молекулы от общей величины изменения живой силы и силовой функции, когда газ испытывает определенный прирост температуры»* [86, S. 317].

Производя расчет отношения  $\beta$  количеств теплоты, пошедшей на *«увеличение поступательного движения молекул и на внутримолекулярное движение»*, Больцман получил уравнение, связывающее  $\beta$

---

<sup>16</sup> См.: Broda E. Ludwig Boltzmann. Mensch, Physiker, Philosoph. Wien, 1955.

с «числом переменных, определяющих положение многоатомной молекулы» (т. е. с  $\mu$ ):

$$\beta = \frac{\mu}{3} + \epsilon - 1.$$

С другой стороны, ранее Больцман нашел, что отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме выражается через  $\beta$  соотношением

$$\gamma = 1 + \frac{2}{3(1+\beta)}.$$

Подставив сюда вместо  $\beta$  его выражение через  $\mu$  и  $\epsilon$ , Больцман для отношения теплоемкостей  $\gamma$  получает

$$\gamma = 1 + \frac{2}{\mu + 3\epsilon}.$$

Отсюда он приходит к следующим выводам.

1. Если молекулы газа рассматривать как абсолютно упругие недеформируемые тела или как отдельные материальные точки, то можно считать  $\epsilon = 0$ . Тогда отношение теплоемкостей должно быть равно

$$\gamma = (\mu + 2)/\mu.$$

2. Если молекулы рассматривать как абсолютно гладкие недеформируемые тела, которые можно представить либо как тела вращения, либо как шары, центры тяжести которых не совпадают, то в этом случае для определения положения молекулы в пространстве необходимо пять переменных, из которых три определяют положение ее центра тяжести, а два других — два угла, определяющих положение ее оси симметрии в пространстве<sup>17</sup>. Таким образом,  $\mu = 5$ , и так как  $\epsilon = 0$ , то в этом случае для всех двухатомных газов  $\gamma = 1,4$  в полном соответствии с данными опыта.

Если же молекулу можно рассматривать как абсолютно гладкое недеформируемое тело произвольной формы, то для определения ее положения требуется знание только трех координат центра тяжести и трех углов, определяющих вращение вокруг центра тяжести. Следовательно, в этом случае  $\mu = 6$  и  $\gamma = 4/3$ . Таково должно быть отношение теплоемкостей  $c_p/c_v$  для газов, молекулы которых состоят из трех атомов и более. Опыт также подтвердил этот вывод теории.

Теория Больцмана вызвала большой интерес среди европейских физиков. Его работа была вскоре перепечатана в *Philosophical Magazine*<sup>18</sup>. Максвелл, ознакомившись с теорией Больцмана, незадолго до своей смерти посвятил ей специальную работу (1879) «О теореме Больцмана относительно среднего распределения энер-

<sup>17</sup> В 1898 г. Рамсей предложил для указанной модели молекул грубую механическую модель в виде гимнастической гантели — два шара, соединенных штангой в жесткую систему. Подобной моделью до сих пор пользуются в элементарной кинетической теории газов.

<sup>18</sup> См.: *Phil. Mag.* (4), 1877, vol. 3, p. 320.

гии в системе материальных точек» [83, р. 713], где писал, что «развитый Больцманом метод остроумный и — насколько я вижу — удовлетворительный». Вместе с тем Максвелл указывал здесь:

*«Проблема такой первостепенной важности в молекулярной науке должна быть тщательно исследована и проверена со всех сторон. Поэтому необходимо привлечь к ней больше людей следить за появляющимися доказательствами и знать, к какому выводу она приводит.»*

В этой работе Максвелл заменяет термин Больцмана «переменные, характеризующие положение молекулы», термином «число степеней свободы молекулы» (degrees of freedom) и дает формулировку теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы в форме, близкой к современной. Он также вводит здесь термин «фаза системы» в смысле совокупности координат и моментов системы материальных точек, который получил в дальнейшем широкое распространение в статистической механике.

В свою очередь, Больцман, внимательно следивший за трудами великого английского физика, высоко оценил глубину и богатство идей, заключенных в указанной работе. По поводу этого исследования Максвелла Больцман опубликовал в 1881 г. специальную работу.

К теории теплоемкостей газов в связи с теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы Больцман в дальнейшем возвращался неоднократно. обстоятельное систематическое изложение этого вопроса мы находим в его классическом труде «Лекции по теории газов».

Благодаря усилиям Максвелла и Больцмана было преодолено самое значительное затруднение, возникшее в молекулярно-кинетической теории уже в первый период ее развития: противоречия между теорией и опытом в учении о теплоемкостях. В одной из своих статей Максвелл следующим образом описывал это затруднение:

*«Если мы предположим, что молекулы — это атомы, т. е. просто материальные точки, которые не могут обладать энергией вращения или энергией внутреннего движения... то отношение величин удельных теплот будет равно 1,66, что представляет собой слишком большую величину для всякого реального газа.»*

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

Но спектроскоп говорит нам, что некоторые молекулы способны колебаться многими различными способами. Очевидно, эти молекулы должны быть системами чрезвычайно большой сложности, зависящими значительно более чем от шести переменных. Каждая дополнительная переменная вводит дополнительную способность к внутреннему движению, не влияя на внешнее давление. Поэтому каждая дополнительная переменная увеличивает удельную теплоту, безразлично, будет ли она вычислена при постоянном давлении или постоянном объеме.

*Тот же результат дает любая способность молекулы к накоплению потенциальной энергии. Но вычисленная нами удельная теплота уже слишком велика, если мы предположим, что молекула состоит только из двух атомов. Следовательно, каждая дополнительная степень сложности, которую мы приписываем молекуле, может лишь увеличить трудность согласования выведенной из наблюдения и вычисленной величин удельной теплоты» [54, с. 120—121].*

Затруднения с отношением теплоемкостей были отнюдь не единственными в молекулярно-кинетической теории теплоемкостей газов. Как мы видели, последняя приводила также к выводу о независимости теплоемкости от температуры газа. Между тем еще Реньо в 40-х годах установил, что теплоемкости паров некоторых жидкостей изменяются с температурой. В 1876 г. Г. Видеман провел специальное исследование теплоемкостей многоатомных газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  и др.), на основе которого пришел к заключению, что теплоемкость указанных газов увеличивается с повышением температуры. Такие же наблюдения были сделаны и другими исследователями (Вюльнером и др.).

Изменение теплоемкости с температурой Г. Видеман объяснял тем, что при нагревании газа происходит постепенная диссоциация молекул, приводящая к ослаблению связи между отдельными атомами. На это расходуется некоторая часть теплоты.

Больцман, однако, выдвинул другую гипотезу. Полагая, что в этом случае необходимо учитывать колебательные степени свободы, он считал возможным

*«принять, что в газах, для которых  $\gamma=1,4$ , составные части молекул связаны отнюдь не в абсолютно недеформируемые тела, но что скорее эта связь лишь настолько сильна, что в течение времени, затрачиваемого на наблюдение теплоемкостей, колебания этих составных частей друг относительно друга заметно не изменяются; лишь в дальнейшем они приходят в тепловое равновесие с поступательным движением, причем так медленно, что этот процесс уже недоступен наблюдению» [21, с. 393].*

Гипотеза Больцмана не получила опытного подтверждения. Если бы она была правильной, то при достаточно больших временах наблюдения теплоемкость должна была бы возрастать, что экспериментально не подтвердилось.

Видимо, и сам Больцман не был уверен в том, что его гипотеза поможет преодолеть затруднение, так как он замечает, что

*«благодаря скрытому характеру молекулярных процессов все гипотезы относительно их природы должны высказываться с большой осторожностью» [21, вып. I, с. 393].*

Аналогичные затруднения были и в теории теплоемкостей твердых тел и теории теплового излучения. Во всех случаях трудности, как это стало ясно из дальнейшего развития физики, были связаны с законом Максвелла — Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

Мы видим, таким образом, что классическая теория теплоемкости Максвелла — Больцмана, исходящая из чисто механических моделей молекул, знаменовавшая собой определенный успех в развитии молекулярно-кинетической теории, столкнулась с та-

кими трудностями, которые не могли быть преодолены без радикального пересмотра основ самой теории. С течением времени число таких неразрешимых вопросов постепенно накапливалось, вызывая дискуссии, в которых иногда под сомнение ставились многие из полученных результатов.

Только на основе квантовой теории стало возможным создание полной теории теплоемкостей. Квантовая теория теплоемкостей обобщила классическую теорию, включив ее в себя как предельный случай.

Созданная трудами Джоуля, Клаузиуса, Максвелла и Больцмана молекулярно-кинетическая теория теплоты уже применительно к простейшим объектам — газам привела к важным результатам. Она объяснила ряд феноменологических закономерностей, позволила уточнить механизм молекулярного движения, ввела в обиход ряд важных понятий и представлений.

*«Возникшая таким образом кинетическая теория газов явилась совершенно революционным актом, достаточные основания которого зиждились, конечно, в механической теории теплоты. Она вырвала по крайней мере одну часть вещества из-под действия старых элементарных сил и свела все изменения и процессы в газах к изменчивым, но вечным самим по себе движениям. Несмотря на это, новая теория вызвала относительно мало принципиальных возражений, напротив, встретила почти всюду благосклонный прием и усердную дальнейшую разработку...*

*В пользу новой теории газов говорили быстрые успехи, которых она достигла при решении своих ближайших задач, а именно: при определении скорости молекул, их средней длины пробега и т. д., равно как и согласие ее выводов с данными экспериментальных измерений» [53, с. 209].*

Кинетическая теория газов явилась не просто продолжением старой корпускулярной теории теплоты, а качественно новой теорией, призванной объяснить феноменологические закономерности учения о теплоте. Если старая корпускулярная теория теплоты и теория теплорода развивались как две взаимноисключающие концепции, то, по существу, уже в первых исследованиях Клаузиуса намечается синтез (пока лишь в области учения о газах) феноменологических и молекулярно-кинетических представлений. Этот синтез, как мы увидим, вскоре привел к совершенно новым представлениям и в феноменологической теории теплоты — термодинамике, представлениям, имевшим решающее значение в развитии не только теории теплоты, но и всей физики в целом.

## **§ 26. Первые обобщающие труды по молекулярно-кинетической теории**

Если к началу XX в. было выпущено достаточно большое число монографий и учебных пособий по термодинамике, то таких работ по молекулярно-кинетической теории было значительно меньше. Это объясняется главным образом тем, что сама эта теория была еще в значительной степени гипотетической, ее основные положения и результаты не были столь фундаментально обоснованы, как термодинамика, споры и дискуссии относительно основы молеку-

лярно-кинетической теории — атомистики были еще в самом разгаре. Вторая причина — трудность изложения самого предмета, его абстрактность, необходимость введения механических моделей. Тем не менее попытки монографического обобщения основных идей молекулярно-кинетической теории были предприняты вскоре после появления трудов Клаузиуса в этой области. Упомянувшиеся выше работы Крёнига и Мейера можно отнести к такого рода работам. Они в какой-то мере подытоживали результаты, полученные в начальный период развития кинетической теории, связанный с именами Уотерстона, Джоуля и Герапата, а также авторов упомянутых работ. Сюда, пожалуй, относится и работа самого Клаузиуса «О роде движения, который мы называем теплотой».

В 1862 г. была опубликована книга венского физика Шубича «Очерки молекулярной физики», в которой содержалось много произвольных допущений и неверных утверждений.

Какие вопросы рассматривались авторами первых обобщающих работ? Содержание работы Крёнига «Очерки теории газов» ясно из изложенного в § 23. В труде О. Мейера «Кинетическая теория газов» детально рассмотрены некоторые вопросы, позже включенные в классические курсы, такие, как расчет давления газа на стенку сосуда, скорости молекул, расчет длины свободного пробега, явления переноса и др. Здесь же автор останавливается и на некоторых принципиальных вопросах теории. Мейер обобщил результаты исследований в области молекулярно-кинетической теории, появившихся до 1875 г.

Наиболее обстоятельный труд, который, по сути дела, можно рассматривать уже как учебник кинетической теории газов, принадлежит Клаузиусу. Это третий том его трехтомного труда «Механическая теория тепла», который был издан уже после смерти автора Планком и Пульфрихом в 1889 г. Уже в 1891 г. вышло второе издание<sup>19</sup>. Здесь рассмотрены такие вопросы, как вывод основного кинетического уравнения теории газов (уравнения Клаузиуса), вошедшего позже во все учебники элементарной теории газов, закон распределения скоростей Максвелла, расчет числа столкновений и длины свободного пробега молекул, внутреннее трение и теплопроводность газов и другие вопросы.

После классических исследований Больцмана по статистическому обоснованию второго начала термодинамики, естественно, возникла потребность в создании такого курса кинетической теории газов, в котором нашли бы отражение и эти совершенно новые идеи. Такой курс был создан самим Больцманом на основе лекций, читанных им в Венском университете, и издан в 1886 г. под названием «Лекции по теории газов»<sup>20</sup>. Эта книга Больцмана охватила весь теоретический материал кинетической теории газов, обобщенный и изложенный на основе идей и методов автора. Законченность и стройность отличают этот труд великого теоретика.

<sup>19</sup> См.: Clausius R. Die mechanische Wärmetheorie, Bd. III, 2<sup>te</sup> Aufgabe, Braunschweig, 1891.

<sup>20</sup> См.: Boltzmann L. Vorlesungen über theorie der Gases, Wien, 1886.

Поэтому неудивительно, что он служил образцом для написания позднейших работ в этой области.

Первая монография по статистической физике была написана американским теоретиком Д. В. Гиббсом и называлась «Основные принципы статистической механики, излагаемые со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики». Этот труд вышел в свет в 1902 г.

Следует также упомянуть и классическую монографию Дж. Джинса «Динамическая теория газов» (1904), выдержавшую несколько изданий.

В 80-х годах стали появляться первые работы в области молекулярно-кинетической теории и на русском языке. Русские физики внесли достойный вклад в разработку отдельных вопросов, таких, как теория реальных газов и критическое состояние вещества, теория теплового излучения и явлений переноса, основы молекулярно-кинетической теории. Здесь прежде всего следует отметить Н. Н. Пирогова [21], который занимался статистическим обоснованием второго начала термодинамики, В. А. Михельсона [36], работавшего над проблемой обоснования второго начала методами классической механики и теорий вероятностей, а также Б. В. Станкевича, преподавателя Варшавского университета, опубликовавшего ряд работ по более строгому обоснованию закона распределения Максвелла. Он же издал первую оригинальную монографию по молекулярно-кинетической теории газов, которая вышла в Москве в 1884 г. под названием «Кинетическая теория газов в математическом изложении» [54]. Помимо систематизации известного материала, разбросанного в различных периодических изданиях, Станкевич критически рассмотрел различные подходы к изложению вопросов, связанных с явлениями переноса и с законом распределения Максвелла. Эта работа получила положительную оценку таких ведущих в то время физиков, как А. Г. Столетов и А. П. Соколов.

80-е и 90-е годы XIX в. были годами всеобщего увлечения термодинамикой и статистической механикой. Исследователям казалось, что все проблемы можно решить методами этих наук. Но уже в конце XIX в. выяснилось, что это не так. Возникшие трудности, в частности в теории теплоемкости и теплового излучения, дали физикам достаточный повод задуматься над основами классических теорий.

## ГЛАВА X. МЕХАНИЦИЗМ И ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

### § 27. Механицизм и термодинамика

#### Общие замечания

Вторая половина XIX в. является временем расцвета механицизма. Сформулированная еще Декартом и Ньютоном задача механики — «по наблюдаемым явлениям определить силы природы



и после этого изучить прочие явления» — к этому времени превращается в грандиозную программу объяснения всех явлений природы путем сведения их к основным принципам механики.

*«Развитие классической термодинамики и молекулярно-кинетической теории тепловых явлений выдвинуло перед представителями механистической физики задачу свести и этот новый круг проблем к механике. В первую очередь речь шла о втором начале термодинамики, так как первое начало внешне без больших затруднений укладывалось в схему основных понятий механики. Второе же начало с характерной для него и глубоко чуждой классической механике идеей необратимости вносило новый элемент в физическую картину мира. Оно явилось тем пробным камнем для механицизма в его прямолинейном варианте сведения всех закономерностей к комплексу чисто механических понятий, который привел к кризису механического мировоззрения» [48, с. 371].*

Развитие круга вопросов, связанных с попытками обоснования второго начала термодинамики путем сведения его к общим принципам механики, полностью определялось этой тенденцией теоретического естествознания.

Первые попытки вывести второе начало термодинамики из принципов механики относятся к 60—70-м годам XIX в. С точки зрения механицизма, как известно, все явления природы должны сводиться к силовому взаимодействию между частицами, образующими систему, в которой протекает наблюдаемое явление. Относительно проблемы сведения второго начала к механическим принципам эта общая задача конкретно превращалась в следующую: если согласно молекулярно-кинетической теории теплоты последняя является родом движения молекул тела, т. е. представляет собой чисто механическое явление, то нельзя ли получить аналитическое выражение второго начала термодинамики в форме интеграла Клаузиуса  $\int (1/T) dQ = 0$ , исходя из определенных предположений о механизме молекулярного движения и сил, действующих между молекулами?

Первая серьезная попытка дать механическое обоснование второго начала термодинамики принадлежит Больцману. В начале своих исследований в области молекулярно-кинетической теории Больцман — еще убежденный механист, как и большинство его современников. Он уверен, что второе начало может быть сведено к общим динамическим принципам, в частности к принципу наименьшего действия. 22-летний теоретик в 1866 г. публикует работу «О механическом смысле второго начала механической теории теплоты» [86, S. 9], в которой и делает первую попытку реализовать свою программу. Следующие его слова, взятые из указанной работы, дают представление о том, как Больцман мыслил свою задачу:

*«Уже давно установлено тождество первого закона механической теории теплоты с принципом живых сил. Второй закон, напротив, занимает особое место, исключительное положение, его пытались обосновать по-разному, но все неудачно. Цель этого исследования — дать чисто аналитическое, вполне общее доказательство второго начала, сведя его к соответствующему принципу механики».*

Именно в таком духе пытались решить указанную проблему и все те авторы, которые занимались ею вслед за Больцманом. А таких авторов было много. Уж очень заманчивая для механистической физики открывалась перспектива.

В качестве общего принципа механики выбирался один из вариационных принципов: чаще принцип Гамильтона, к которому и пытались механисты свести второе начало. Как это делалось, рассмотрим на примере работ Больцмана и Клаузиуса.

### Попытки сведения второго начала термодинамики к общим принципам механики в трудах Больцмана и Клаузиуса

Свое первое доказательство Больцман строит на довольно частных предположениях относительно характера сил, действующих между частицами системы, а также без строгого обоснования применяемого им для этой цели вариационного метода. Прежде всего он дает механическое толкование понятию абсолютной температуры, полагая, что без выяснения этого вопроса нельзя говорить о механическом обосновании второго начала, поскольку понятие об абсолютной температуре является «основой всего учения о теплоте».

«Мы,— пишет он далее,— вполне поступим в духе механической теории, если сначала дадим опытное определение температуры, а затем установим, какую функцию молекулярного движения следует установить, чтобы она соответствовала этому определению» [86, S. 11].

В качестве такой функции Больцман использует выражение для «средней живой силы» атомов

$$T = A \frac{\int_{t_1}^{t_2} (mc^2/2) dt}{\int_{t_1}^{t_2} dt} + B,$$

где  $A$  и  $B$  — некоторые постоянные,  $m$  — масса частиц,  $c$  — ее скорость,  $t$  — время. В дальнейших вычислениях он пользуется вместо этого выражения более простым:

$$T = \frac{\int_{t_1}^{t_2} (mc^2/2) dt}{t_2 - t_1}.$$

Таким образом, средняя живая сила атома в течение достаточно большого промежутка времени должна быть неизменной.

В четвертой части рассматриваемой работы Больцман, используя это определение температуры и вариационный принцип Гамильтона, выводит аналитическое выражение второго начала — интеграл Клаузиуса.

Больцман был уверен в том, что ему удалось дать чисто механическое обоснование второго начала термодинамики:

*«Легко видеть, — писал он, — что наши выводы совершенно независимы от теплового смысла фигурирующих величин и поэтому образуют чисто механическую теорему, которая так соответствует второму началу, как принцип живых сил — первому. Такой теоремой, как это следует из наших вычислений, является принцип наименьшего действия в его более общей форме. Обычный принцип наименьшего действия вытекает из нашего как частный случай» [86, S. 30—31].*

Изложив весьма схематично рассуждения Больцмана, необходимо отметить еще следующее. Конечный результат вытекает не из принципа наименьшего действия в его обычной форме, а из некоторой более общей его трактовки, найденной Больцманом в процессе работы над механическим обоснованием второго начала. Из этого обобщенного принципа следовало, что должна существовать некоторая функция  $L$ , среднее значение которой  $\bar{L}$  для большой совокупности молекул не зависит от координат и скоростей отдельных частиц, если среднее взято за время, которое весьма велико по сравнению с временными характеристиками движения частиц. В случае газа вариация этой функции должна равняться нулю при каждом малом отклонении от положения равновесия. (Более строго существование этой функции было доказано Дж. Дж. Томсоном в 1888 г.)

Производя вычисления этой функции для идеального газа, можно показать [48, с. 426], что

$$\bar{L} = NkT \log(V/V_0) + F(T) + N\epsilon,$$

где  $N$  — число частиц системы.

Но совершенно аналогичное выражение имеет и энтропия идеального газа:

$$S = Nk \log(V/V_0) + c_V \log T + \text{const}; \quad S = L/T.$$

Сопоставляя оба эти выражения, можно заключить, что уравнение  $\delta\bar{L} = 0$  является механическим аналогом термодинамического уравнения  $dS = 0$ .

Как мы увидим дальше, распространение этой аналогии на более общие случаи было формально, и хотя и удавалось, однако нельзя было считать эту аналогию удачной, поскольку она была связана с привлечением чуждых механике понятий. Ведь уже в рассмотренном выше простейшем случае идеального газа рассмотрение средних значений, по существу, означало отказ от рассмотрения мгновенных состояний системы. Следовательно, в своей основе метод Больцмана, строго говоря, являлся не механическим, а статистическим.

Это обстоятельство Больцман понял несколько позже, а в этот начальный период своего творчества он еще убежденный механист. Вскоре, однако, он понял ошибочность своей точки зрения. Не отрицая плодотворности механических представлений и моделей, поскольку, как показывает опыт, «к новым открытиям прихо-

дили почти исключительно посредством конкретных механических представлений», Больцман наряду с этим признает:

*«Пока более наглядные и совершенные представления отсутствуют, мы, наряду с общей теорией тепла и не умаляя ее важности, должны развивать старые гипотезы специальной теории»<sup>21</sup>.*

Таким образом, Больцман ставит целью дальнейшее развитие молекулярно-кинетических идей на основе механических аналогий:

*«Называя представления теории газов механическими аналогиями, мы уже ясно этим показываем, как далеки мы от того, чтобы считать, что эти представления во всех подробностях соответствуют истинным свойствам мельчайших частиц тел»<sup>22</sup>.*

Таким образом, смысл, который великий ученый вкладывал в представление о механических аналогиях молекулярных процессов, далек от идей «чистого» механицизма. Вводя вероятностные представления в молекулярно-кинетическую теорию, Больцман постепенно приходил к мысли о том, что статистика является не просто необходимым математическим орудием решения задач кинетической теории газов, но что сами законы этой теории являются новыми видами физической закономерности, чуждыми классической механике, а именно статистическими закономерностями. Окончательно понял Больцман это значительно позже. После упорных трудов и многочисленных дискуссий он мог с полной уверенностью заявить: *«Отношение второго начала к исчислению вероятностей обнаруживается прежде всего в том, что его аналитическое доказательство возможно только на основе теории вероятностей»<sup>23</sup>.*

К этому выводу он пришел окончательно в 1877 г. Но между 1866 и 1877 гг. Больцман публикует ряд работ, в которых он продолжает свои попытки механического обоснования второго начала, а также решает другие важные задачи молекулярно-кинетической теории.

### **Дальнейшее развитие молекулярно-кинетической теории Больцманом. Закон распределения Максвелла — Больцмана**

В рассматриваемый период Больцмана привлекает одна проблема. Он ставит перед собой задачу дать строгое кинетическое обоснование закона распределения Максвелла и обобщить его наиболее сложные случаи (газ в силовом поле, многоатомный газ), которые не были рассмотрены английским физиком.

Эта задача решается им в работе «Исследование равновесия живых сил движущихся материальных точек» (1868) [86, S. 375]:

<sup>21</sup> Boltzmann L. Analytischer Beweis des 2 Hauptsatzes d. mech. Wärmetheorie, Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. Math. Naturw. Classe, 1871, Bd. 63, S. 722.

<sup>22</sup> Sitzber. d. Wien Akad. d. Wiss. Math. Naturw. Classe. 1871, Bd. 63, S. 723.

<sup>23</sup> Boltzmann L. Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie der Wahrscheinlichkeitsrechnung, resp. den Sätzen über das Gleichgewicht. Sitzungsber. Acad. Wiss. Wien. 1877, Bd. 76, S. 375.

Изложенные здесь идеи получают развитие и в последующих работах: «О тепловом равновесии многоатомных молекул» (1871) [86, S. 140] и в «Некоторых общих теоремах о тепловом равновесии» (1871) [86, S. 165]. С методологической точки зрения эти работы интересны тем, что в них несмотря на общую механистическую направленность, Больцман уже определенно подчеркивает необходимость привлечения статистики:

*«Так как молекулы газа могут принимать всевозможные состояния движения, то ясно, что особая важность заключается в знании вероятностей различных состояний движения. Если желательно вычислить средние значения живой силы, потенциала, пути и других величин, характеризующих молекулы, то для этой цели необходимо всегда применять вероятность [86, S. 300].»*

В первой из указанных трех фундаментальных работ Больцман отмечает роль Максвелла в выявлении роли теории вероятностей в молекулярно-кинетической теории газов и говорит, что Максвелл ограничился исследованием закона распределения только для случая одноатомного газа. Поэтому следующий шаг должен заключаться в распространении найденного им закона на газы, находящиеся в силовом поле и состоящие из многоатомных молекул. Он показывает, что многоатомный газ, молекулы которого можно рассматривать как систему связанных между собой материальных точек, в равновесном состоянии будет также подчиняться закону распределения Максвелла.

Во второй работе рассматривается равновесие газа в потенциальном силовом поле. Согласно теории Максвелла, в отсутствие внешних сил различные положения молекул равновероятны в пространстве. Это значит, что молекулы должны равномерно с одинаковой средней плотностью заполнять весь предоставленный им объем. Иная картина будет, если газ находится во внешнем силовом поле. В этом случае необходимо учитывать потенциальную энергию молекул, что вместе с их тепловым движением приведет уже к неравномерному распределению молекул по объему сосуда (пространства).

В поле силы тяжести потенциальная энергия молекулы будет  $mgz$  и закон распределения будет иметь вид

$$f = ae^{-\beta(1/2mc^2 + mgz)}; \quad c^2 = u^2 + v^2 + w^2,$$

где  $a$  и  $\beta$  — постоянные, зависящие от температуры газа. В общем случае, когда газ находится в произвольном силовом поле, закон распределения Больцмана примет вид

$$f(v_x, v_y, v_z, x, y, z) = ae^{-\beta [1/2m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + U(x, y, z)]},$$

где  $U(x, y, z)$  — потенциальная энергия молекулы газа в данном силовом поле.

Здесь же Больцман показал, что молекулы будут находиться в состоянии, соответствующем минимуму потенциальной энергии, а их концентрация будет изменяться с высотой по закону

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

Легко видеть, что закон распределения Больцмана переходит в закон Максвелла в отсутствие силы тяжести. В этом случае получается равномерное распределение молекул по высоте.

Полученные Больцманом результаты относительно распределения молекул в силовом поле встретили возражение со стороны Лошмидта, который вообще выступал в течение многих лет против него. Из развитой Больцманом теории следовало, что если газ находится в поле силы тяжести, то его температура не должна изменяться с высотой. Изменяться будет только плотность газа. Именно против этого утверждения и выступил Лошмидт в ряде своих работ, опубликованных в 1876, 1877 гг.<sup>24</sup> Между учеными по этому поводу возникла дискуссия, в ходе которой Больцман доказал ошибочность мнения своего оппонента. Интересно отметить, что в качестве одного из аргументов Лошмидт приводил следующий: если стать на точку зрения Больцмана и считать, что температура не изменяется с высотой, то в масштабе Вселенной это означает признание тепловой смерти. Следовательно, заключал он, температура не может быть постоянной, а второе начало термодинамики во Вселенной должно нарушаться. Любопытно, что эта точка зрения Лошмидта повторялась и в некоторых более поздних трудах<sup>25</sup>.

Из своих исследований Больцман сделал следующие выводы.

1. В отсутствие внешнего силового поля молекулы газа распределяются по всему объему равномерно.

2. В этом случае, согласно закону Максвелла, скорости будут распределяться по закону ошибок наблюдений.

3. В силовом поле молекулы распределяются неравномерно, причем доля их, имеющая потенциальную энергию, отличную от минимальной, убывает по экспоненциальному закону.

4. В поле тяжести Земли распределение молекул по высоте будет удовлетворять барометрической формуле, которая является, таким образом, следствием общего закона распределения.

Впервые барометрическую формулу установил в конце XVII в. Галлей, анализируя опыты Торричелли, Герике и Бойля. Он пришел к выводу, что разности высот мест пропорциональны разности логарифмов давлений в этих местах:  $h = A \log B/C$ , где  $A$ ,  $B$  и  $C$  — некоторые постоянные;  $h$  — высота.

В дальнейшем ряд исследователей (Цельсий, Делюк, И. Мейер и др.) путем подбора соответствующих значений коэффициентов и введения поправок добились хорошего совпадения результатов вычислений по этой формуле с опытными данными.

<sup>24</sup> См.: Loschmidt J. Sitzungsber. Acad. Wiss. Wien, 1876, Bd. 73, SS. 128, 366; 1877, Bd. 75, S. 287; 1877, Bd. 76, S. 209.

<sup>25</sup> См., например: Zeitschrift für Physik, 1923, Bd. 15, S. 281; 1923, Bd. 17, S. 421.

Теоретически барометрическая формула в виде уравнения  $p = p_0 e^{-\alpha h}$  была впервые выведена Лапласом в 1823 г. Из общей же теории Больцмана эта формула вытекала как частный случай<sup>26</sup>.

Максвелл в своей статье «О динамическом доказательстве молекулярного строения тел» дал следующую характеристику закону распределения Больцмана:

*«Опубликованные мною в 1860 г. результаты подвергались затем более строгому исследованию д-ра Людвига Больцмана, применившего также свой метод к изучению движения сложных молекул...»*

*Теорема Больцмана применима не только для определения распределения скоростей молекул, но и для определения распределения самих молекул в области пространства, в котором на них действуют силы. Она говорит, что плотность распределения молекул, потенциальная энергия которых есть  $\psi$ , пропорциональна  $e^{-\psi/(k\theta)}$ , где  $\theta$  — абсолютная температура,  $k$  — постоянная величина для всех газов.*

*Из этого следует, что если на несколько газов, находящихся в одном сосуде, действует внешняя сила, подобная силе тяжести, то распределение каждого газа такое же, как если бы в сосуде не было никакого другого газа... Другим следствием теории Больцмана является стремление к уравниванию температуры в вертикальном столбе находящегося в покое газа. В случае атмосферы действие ветра заставляет температуру изменяться так, как изменялась бы температура массы воздуха, если бы она вертикально поднималась кверху, расширяясь и охлаждаясь по мере подъема» [54, с. 115].*

Исследования Больцмана в области механистической трактовки закономерностей молекулярно-кинетической теории и его попытки дать механическое обоснование второму началу термодинамики положили начало многочисленным работам в этой области других ученых.

Остановимся прежде всего на некоторых работах Клаузиуса. Последний, будучи одним из крупнейших представителей механицизма, также был уверен в рассматриваемый период в том, что второе начало может быть выведено из общих теорем механики. В 1871 г. он предложил свой вывод этого закона в работе «О сведении второго начала теории теплоты к общим принципам механики»<sup>27</sup>.

В свою очередь, этот вывод основывается на доказанной Клаузиусом годом раньше важной механической теореме, получившей наименование теоремы вириала. Эта теорема дала ему возможность применить механику Ньютона к совокупности громадного числа молекул (материальных точек), обойдя трудности, связанные с невозможностью определения начальных положений и скоростей каждой из них. Доказательство этой теоремы дано в работе «Об одной механической теореме, имеющей отношение к теплоте»<sup>28</sup>.

Теорема вириала сыграла в развитии статистической физики большую роль. В свете идей современной статистической механики ограниченность и недостатки метода вириала вполне очевидны.

<sup>26</sup> Физический смысл коэффициента  $\alpha$  Лапласу не был известен.

<sup>27</sup> См.: Pogg, Ann., 1871, Bd. 142, S. 458.

<sup>28</sup> См.: Pogg, Ann., 1870, Bd. 141, S. 124.

Следует также отметить, что Клаузиус ввел и другое важное понятие — «эргал», под которым понимал выражение для потенциальной энергии системы точек.

В этой первой работе, посвященной механическому обоснованию термодинамики, Клаузиус не везде достиг необходимой ясности и достаточной убедительности в своих рассуждениях. В частности, его рассуждения применительно к одной точке не убедительны и могут быть рассматриваемы лишь как иллюстрация последующих более общих рассуждений для системы точек.

По-видимому, это обстоятельство заставило Клаузиуса опубликовать еще одно доказательство механического обоснования второго начала, в котором он устранил некоторые из недостатков первого доказательства.

Рассуждения Клаузиуса во многом аналогичны рассуждениям Больцмана. Между ними возник даже спор о приоритете в этом вопросе, отраженный в нескольких статьях, написанных обоими учеными<sup>29</sup>.

Удалось ли Больцману и Клаузиусу действительно свести второе начало термодинамики к общим принципам механики? На первый взгляд могло показаться, что это действительно так. Однако такое мнение было бы ошибочным.

## § 28. Другие попытки механического обоснования второго начала

### Попытки механического обоснования второго начала у других исследователей. Неудачи этих попыток

Прежде чем ответить на этот вопрос, укажем еще на некоторые исследования, в которых также делались попытки механического обоснования термодинамических закономерностей.

Почти одновременно с Клаузиусом выступил венгерский физик К. Чили. В 1872 г. он опубликовал работу «Принцип Гамильтона и второе начало механической теории тепла»<sup>30</sup>, в которой, в частности, писал:

*«История развития новой физики решительно говорит о том, что только теории, которые кладут в основу механические принципы, в состоянии дать действительное объяснение явлений».*

Здесь Чили поставил задачу доказать тождество принципа Гамильтона и второго начала термодинамики. Работа эта содержала ряд произвольных допущений и даже ошибок.

В 1873 г. он опубликовал вторую работу аналогичного содержания<sup>31</sup>, в которой обнаружил полное непонимание всей про-

<sup>29</sup> См.: Clausius R. Bemerkungen zu der Prioritätszklamation des Herrn Boltzmann. Pogg. Ann., Bd. 144, S. 270.

<sup>30</sup> См.: Pogg. Ann., 1872, Bd. 145, S. 295.

<sup>31</sup> См.: Szily C. Das dynamische Prinzip von Hamilton in der Thermodynamik. Pogg. Ann., 1873, Bd. 149, S. 74.



блемы в целом и, в частности, работ Клаузиуса. По мнению Чили, ему удалось свести второе начало термодинамики к принципу Гамильтона.

Полное непонимание венгерским физиком своеобразия, специфических особенностей законов термодинамики проявилось и в третьей его работе «Второе начало механической теории теплоты, выведенное из первого»<sup>32</sup>. Это видно уже и из самого заглавия работы. Чили полагал, что ему удалось вывести второе начало из закона сохранения энергии.

Клаузиус рассмотрел результат Чили в специальной работе «О связи между вторым началом механической теории теплоты с принципом Гамильтона»<sup>33</sup>, в которой писал:

*«Чили, заявивший уже в более ранней своей работе о тождестве того закона, который мы в термодинамике называем вторым началом, с принципом Гамильтона, повторил то же самое и в своей новой статье. Но я надеюсь, что из настоящей моей статьи он убедится, что между уравнениями Гамильтона и теми уравнениями, которые применяются в термодинамике для пояснения второго начала, имеется существенное различие».*

Чили ответил на возражения Клаузиуса статьей «Динамический принцип Гамильтона в термодинамике», где повторил ошибки предыдущей статьи<sup>34</sup>. Его уверенность во всесиили механицизма была безгранична.

В этот же период, вслед за Чили, появляются и другие попытки механического обоснования второго начала, авторами которых были Д. Мюллер<sup>35</sup>, П. Оппенгейм<sup>36</sup> и ряд других. Все эти работы носили чисто формальный характер и ничего существенно нового в рассматриваемую проблему не добавили.

Остановимся в заключение на исследованиях Гельмгольца в области механической трактовки термодинамических законов. Великий немецкий физик, как мы знаем, был одним из апологетов механицизма. Будучи уверенным в том, что ему удалось «уложить закон сохранения и превращения энергии в прокрустово ложе механицизма», Гельмгольц в 80-х годах предложил свой оригинальный метод механического обоснования термодинамики.

Цель его заключалась в том, чтобы включить понятие энтропии в общую схему механистической физики. Гельмгольц не закрывал глаза на возникающие при этом трудности, которые были ему хорошо известны из работ предшественников.

*«Понятие энтропии вносило существенный элемент в физическую картину мира,— писал он.— Монотонность функции энтропии подчеркивала односторонность, направленность процессов природы. Прошедшее и будущее, которые не различались в классической механике, где ничто не изменяется при замене плюса на минус в уравнениях движения, переставали быть физически тождественными. В механике не было никаких аналогий функции энтропии, никаких*

<sup>32</sup> См.: Pogg. Ann., Ergänzungsband, VII, 1876, S. 154.

<sup>33</sup> См.: Pogg. Ann., 1872, Bd. 146, S. 585.

<sup>34</sup> См.: Pogg. Ann., 1873, Bd. 149, S. 74.

<sup>35</sup> См.: Müller. Über ein aus der Hamiltonschen Theorie der Bewegung hervorgehendes mechanisches Prinzip. Pogg. Ann., Bd. 152, S. 105.

<sup>36</sup> См.: Oppenheim P. Wiedemann's Ann., 1882, Bd. 15, S. 31.

понятий, к которым можно было бы свести содержание второго начала теории теплоты» [48, с. 391].

Поэтому Гельмгольц избрал иной путь к достижению своей цели, чем его предшественники. Трудности, вставшие перед механическим миропониманием в связи с термодинамическими проблемами, Гельмгольц пытается преодолеть путем введения движения «скрытых масс» и применения принципа наименьшего действия.

По мнению Гельмгольца, «область применения принципа наименьшего действия далеко переросла границы механики весомых тел» и он приобрел универсальный характер:

*«Во всяком случае,— писал он,— мне кажется, что всеобщая значимость принципа наименьшего действия настолько не подлежит сомнению, что он может претендовать на большую роль в качестве эвристического принципа и путеводной нити в исканиях формулировок для законов новых классов явлений»*<sup>37</sup>.

Как отмечалось выше, основная идея Гельмгольца — введение в рассмотрение скрытых движений масс, которые недоступны наблюдению и непосредственно не обнаруживаемы. Роль принципа наименьшего действия и состоит в том, что с его помощью можно провести исследование подобных скрытых движений.

В 1884 г. Гельмгольц опубликовал исследование «Начало статики моноциклических систем»<sup>38</sup>, в котором и изложил свой оригинальный метод механического обоснования необратимых явлений. Предложенный метод, по выражению Больцмана, «сразу внес во все такие исследования неожиданную ясность».

Гельмгольц показывает, что существует целый класс механических систем, так называемые моноциклические системы, для которых можно установить соотношения, по внешней форме совпадающие с термодинамическими соотношениями. Как известно, полициклические системы обладают тем свойством, что у них имеются две группы обобщенных координат, из которых одна характеризует сравнительно медленные движения системы, а другая — очень быстрые циклические движения. Первую группу координат Гельмгольц связывает с макроскопическим движением, вторую — с быстрыми циклическими движениями. Последнюю он противопоставляет молекулярному тепловому движению и показывает, что при известных условиях можно отданное или полученное системой количество теплоты рассматривать как работу внешних сил, затраченную на изменение циклических координат. Если же система моноциклическа, т. е. имеет только одну циклическую координату, то тогда, согласно Гельмгольцу, элемент количества теплоты  $dQ$  будет иметь интегрирующий делитель, равный средней кинетической энергии частицы.

Таким образом, основная идея Гельмгольца состояла в том, чтобы найти механические системы, процессы в которых могли бы быть аналогами тепловых явлений. Так как основной, не сво-

<sup>37</sup> Helmholtz H. Die physikalische Bedeutung des Prinzips der kleinsten Wirkung — В кн.: Gesammelte Abhandlungen, Bd. III, S. 207.

<sup>38</sup> См.: Gesammelte Abhandlungen, Bd. III, S. 119.

димой к классической механике чертой тепловых процессов является их необратимость, то Гельмгольц ищет такое видоизменение механики, которое позволило бы эти явления интерпретировать механистически, хотя бы ценой введения ненаблюдаемых, скрытых механических движений. Такую интерпретацию и нашел Гельмгольц: теплота — это энергия циклических движений моноклической системы, а температура — мера средней кинетической энергии этих движений.

Конечно, Гельмгольц, как и его предшественники, не свел термодинамику к механике. Его трактовка тепловых явлений представляет собой оригинальную механическую аналогию термодинамики и передает лишь некоторые черты в закономерностях последней. Но и эта аналогия ограничена. На это указывает хотя бы тот факт, что она не в состоянии отобразить наиболее специфическую особенность тепловых явлений — процесс релаксации, приводящий любую изолированную систему в конечном счете к состоянию термодинамического равновесия.

Рассмотренные в настоящем параграфе попытки механического обоснования второго начала термодинамики различны по своему характеру и не представляют собой единого целого, так же как и сам механицизм на протяжении всей своей истории, начиная от Ньютона и Декарта, не был чем-то единым.

*«Не говоря уже о борьбе картезианства и ньютоновства внутри единого механического (и в основном материалистического) миропонимания, по вопросу о конкретном характере выполнения механистической программы, мы находим целый ряд оттенков, обусловленных самыми разнообразными причинами. Если сравнить одинаковые тенденции произведений авторов, принадлежащих к различным школам и странам, то бросается в глаза значительное различие в вопросе о том, как, собственно, понимать задачу построения механической картины мира. Более прямолинейному инженерно-модельному механицизму английских ученых противопоставит более гибкий (скрытые движения) механицизм школы Гельмгольца. Это течение, основы которого были заложены Гельмгольцем и которое мы нашли развитое в трудах Больцмана и Герца, представляет собой любопытную разновидность механицизма, интересную еще и в том отношении, что оно резко противопоставило себя энергетизму — одному из имевших место в истории физики учений о науке как о системе «принципиально наблюдаемых величин» [48, с. 411].*

К концу XIX в. большинство физиков стало более или менее ясно сознавать, что все попытки чисто механического обоснования второго начала, а вместе с ним и термодинамики в целом обречены на неудачу. Это было первое крупное поражение всей концепции механицизма. Вскоре за этим поражением последовали и другие, которые показали его полную несостоятельность.

Одним из первых физиков, понявших ограниченность механицизма, был русский физик В. А. Михельсон. В своей диссертации «Второй закон термодинамики с точки зрения аналитической механики и теории вероятностей» [36, с. 3] (1883) он провел критический анализ различных механических обоснований второго начала и показал, что все так называемые «удачные выводы» второго начала неявно включали в себя понятие вероятности. Михельсон отмечает, что невозможность вывести второе начало лишь из одних

принципов механики даже в простом случае — для обратимых процессов — указывает на немеханическую природу этого закона. При попытке вывести из механических принципов второе начало для необратимых процессов пришлось бы столкнуться с еще большими трудностями. Михельсон пишет по этому поводу:

*«Если бы мы захотели произвести это обобщение на аналитической почве, т. е. сделали наши уравнения применимыми к случаю необратимых процессов, то должны были бы изменить самые исходные положения нашего доказательства, дать другое механическое определение понятия температуры и т. д. ...для необратимых процессов на чисто механической почве. Еще ни один автор не провел этого исследования, да на основе некоторых соображений Больцмана о зависимости второго начала от теории вероятностей можно заключить, что оно вообще вряд ли возможно без применения последней» [36, с. 66].*

### **Отношение механической формы движения к молекулярному движению**

Можно ли считать случайными в истории науки попытки механического обоснования термодинамики? Уже одно то обстоятельство, что таких попыток было достаточно много (мы упомянули выше далеко не все из них), говорит о том, что это не было случайностью. Более того, появление всех работ такого рода было закономерным явлением в процессе развития физики вообще и термодинамики в частности во второй половине XIX в., когда механицизм переживал высшую фазу своего развития.

Успехи механистического мировоззрения в развитии молекулярно-кинетической теории способствовали убеждению в его всеисильности, и поэтому трудности механического обоснования таких понятий, как теплота и температура, как-то остались в тени, хотя, как мы видели, с ними столкнулся Больцман уже в 1866 г.

Примерно к 1870 г. механистическое мировоззрение достигло апогея в своем развитии. Подавляющее большинство крупнейших естествоиспытателей не сомневались в том, что не только тепловые, но и любые явления можно свести принципиально к механическим законам. Но уже в 1872 г. известный немецкий физиолог Э. Дюбуа-Реймон в своей речи «О границах познания природы», прочитанной в Лейпциге на очередном съезде немецких естествоиспытателей и врачей, обратил внимание на определенные трудности, которые возникают при попытке решения некоторых проблем естествознания с позиций механицизма. Правда, сам механицизм как определенная естественнонаучная и философская концепция здесь еще не ставился под сомнение.

Но развитие физики уже в последующие два десятилетия весьма убедительно показало, что механическое понимание природы приводит к таким трудностям и противоречиям, которые разрешить невозможно. В особенности это относится к развитию электромагнитной теории и статистическому обоснованию второго начала термодинамики.

Поэтому нет ничего удивительного в том, что ряд ученых выступили с резкой критикой механицизма и пытались показать его несостоятельность. Одним из них был австрийский физик Э. Мах,

давший (1883) глубокий критический анализ механицизма<sup>39</sup>. Мах развивает взгляды, высказанные еще в начале 70-х годов. В частности, он писал:

*«Взгляд, что механика должна рассматриваться как основа всех прочих отраслей физики и что все физические процессы должны быть объяснены механически, мы считаем предрассудком. Исторически более старое не обязательно должно оставаться основой для понимания позднейшего открытого. По мере того, как становятся известными и упорядочиваются новые факты, могут возникнуть и совершенно новые руководящие идеи. Но мы еще совершенно не знаем, какие из физических явлений простираются глубже всего, не являются ли механические как раз наиболее поверхностными или не идут ли все одинаково глубоко. И в самой механике мы ведь не рассматриваем самый древний из законов — закон рычага — как основу для всех прочих законов... Механический взгляд на природу представляется нам исторически понятной, простительной, возможно даже временно полезной, но в целом все же искусственной гипотезой»<sup>40</sup>.*

Маховская критика механицизма имела большое значение в истории науки, во-первых, потому, что он, как физик-теоретик и экспериментатор, пользовался авторитетом у своих коллег и поэтому эти его взгляды не могли не оказать влияния на формирование мировоззрения не только уже сложившихся ученых, но и молодежи. Об этом, кстати сказать, упоминает А. Эйнштейн в своей «Творческой автобиографии»:

*«Максвелл и Герц в своем сознательном мышлении также считали механику надежной основой физики, хотя в исторической перспективе следует признать, что именно они и подорвали доверие к механике как основе основ всего физического мышления. Эрнст Мах в своей истории механики потряс эту догматическую веру; на меня — студента — эта книга оказала глубокое влияние именно в этом отношении»<sup>41</sup>.*

Во-вторых, не последнюю роль сыграла здесь и популярность Маха как философа. В связи с последним замечанием следует сказать, что критика Махом механицизма не умаляется его *«принципиальными и пагубными ошибками в области философии»* и тем, что *«вместе с механистической картиной мира и покоящейся на ней механистически-материалистической догматикой он отбросил и философский материализм в целом»<sup>42</sup>.*

Мы еще будем иметь в дальнейшем возможность увидеть тот вред, который нанес Мах развитию молекулярно-кинетической теории своим предвзятым отношением к атомистике.

В чем же ошибочность трактовки механистами отношения механической формы движения к молекулярному движению? Прежде всего в том, что они неправильно объясняли связь между теплотой и движением молекул. В этой связи они видели лишь «возможность» сведения тепловых явлений к механике и не видели глубокого качественного отличия молекулярного движения в целом от механического движения.

<sup>39</sup> См.: Мах Э. Механика. Историко-критический очерк ее развития. Спб., 1909.

<sup>40</sup> Там же, с. 9.

<sup>41</sup> Эйнштейн А. Физика и реальность. М., 1965, с. 139.

<sup>42</sup> Гернек Ф. Альберт Эйнштейн. М., 1966, с. 55.

Механисты считали, что поскольку движение отдельной молекулы можно описать законами классической механики, то законы термодинамики, характеризующие движения большой совокупности молекул, также могут быть сведены к законам механики. Здесь сказались непонимание механистами того факта, что поведение очень большого количества молекул отлично от поведения отдельных частиц (что и отражают законы термодинамики). Именно это отличие прежде всего сказывается в том, что в поведении огромной совокупности молекул появляются новые качественные особенности движения, при которых механические закономерности отходят на задний план, а на передний выступают особенности, свойственные совокупности в целом, — особенности тепловых явлений (статистические закономерности, чуждые классической механике).

Ф. Энгельс первый вскрыл истоки механицизма и показал его ограниченность. В «Диалектике природы» он писал:

«Всякое движение включает в себе механическое движение, перемещение больших или мельчайших частей материи; познать эти механические движения является *первой* задачей науки, однако лишь *первой* задачей. Но это механическое движение не исчерпывает движения вообще. Движение — это не только перемена места; в надмеханических областях оно является также и изменением качества. Открытие, что теплота представляет собой некоторое молекулярное движение, составило эпоху в науке» [1, с. 219].

Энгельс показывает, что если все различия и изменения качества сводятся к механическому перемещению, то вся материя должна состоять из тождественных мельчайших частиц и все качественные различия должны объясняться лишь количественными изменениями.

«Только незнание наших современных естествоиспытателей с иной философией, кроме той ординарнейшей вульгарной философии, которая господствует ныне в немецких университетах, позволяет им в таком духе оперировать выражениями вроде «механический», причем они не отдают себе отчета или даже не подозревают, к каким вытекающим отсюда выводам они тем самым с необходимостью обязывают себя» [1, с. 219—220].

Говоря конкретно о теплоте как молекулярном движении, Энгельс замечает:

«Но если я не имею ничего другого сказать о теплоте, кроме того, что она представляет собой известное перемещение молекул, то лучше мне замолчать» [1, с. 219].

При дальнейшем развитии молекулярно-кинетической теории, при более глубоком проникновении в сущность молекулярного движения все более и более выяснялись специфические особенности этого вида физической реальности, все очевиднее становилось качественное различие между механическим и молекулярным движением.

Так, уже в первый период развития термодинамики и молекулярно-кинетической теории ученые столкнулись с важнейшим

методологическим вопросом о природе термодинамических закономерностей. Перед ними встал вопрос об отношении между динамической и статистической закономерностями, на разрешение которого было затрачено немало усилий первоклассных исследователей.

Отметим в заключение, что хотя все попытки свести термодинамику к механике оказались безрезультатными, тем не менее они дали физике ряд методов и идей, которые нашли применение как в теории теплоты, так и в других областях физики.

## ГЛАВА XI. СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

### § 29. Статистические идеи в молекулярно-кинетической теории

#### Идеи Клаузиуса и Максвелла

При рассмотрении исследований основоположников современной молекулярно-кинетической теории газов Клаузиуса и Максвелла упоминалось о том, что эти ученые в своих трудах впервые высказали мысль о необходимости привлечения в кинетическую теорию статистических представлений. Остановимся подробнее на соответствующих высказываниях Клаузиуса и Максвелла.

Необходимость привлечения статистики в молекулярную теорию уже достаточно проявилась в попытках получить феноменологические соотношения термодинамики с позиций механицизма. Действительно, с точки зрения молекулярно-кинетической теории газ рассматривался как совокупность огромного числа молекул, движение которых подчинено законам механики Ньютона. Поскольку же проследить за движением каждой молекулы невозможно и отдельно каждое ее действие не может быть учтено, то остается единственная возможность: рассматривать совокупное действие всех молекул, а соответствующие макроскопические параметры состояния газа — как усредненный результат этого действия. Такая точка зрения в отчетливой форме, по-видимому, впервые была высказана Клаузиусом.

Выше, при анализе его трудов по кинетической теории газов, отмечалось, что он проводил мысль об определенной закономерности в совокупном движении молекул газа, выражающейся, в частности, в возможности применения для расчетов средних величин. Коротко мысль Клаузиуса можно выразить так: *закономерности (порядок), наблюдаемые в поведении массы газа как целого, есть результат хаотического движения (беспорядка) составляющих его молекул.* Эта мысль является начальной формой принципа элементарного беспорядка, важность которого некоторые физики позже недооценивали. В свое время Планк писал по этому поводу:

«Я бы хотел обратить внимание тех физиков, которые... считают гипотезу элементарного беспорядка излишней или даже необоснованной, на тот факт, что при всех вычислениях постоянных в явлениях трения, диффузии, теплопроводности из молекулярно-кинетических соображений явно или неявно допускается элементарный беспорядок и что поэтому с принципиальной точки зрения правильное явно поставить это условие, чем его игнорировать или скрывать»<sup>43</sup>.

Важность этого принципа понимали и до Планка некоторые крупные физики, как, например, Кирхгоф и Больцман. Так, последний прямо указывал, что поскольку

*«вычислить положение всех молекул в каждый момент невозможно, то без принципа элементарного беспорядка вообще нельзя доказать ни одной теоремы теории газов»* [21, вып. 1, с. 45].

Напомним, что в случае равновесного состояния принцип элементарного беспорядка утверждает, что координаты и скорость отдельной молекулы не зависят от координат и скоростей остальных молекул.

При неравновесном состоянии ситуация осложняется тем, что координаты и скорости молекул после столкновений не будут уже полностью независимы. Определенные ограничения будут налагаться механическими законами удара.

Принцип элементарного беспорядка не имел бы вовсе места, если бы все молекулы находились в сосуде с идеально гладкими стенками.

Таким образом, хотя сама идея принципа элементарного беспорядка казалась Клаузиусу простой и очевидной, более детальное его рассмотрение показало, что он отнюдь не является столь простым, как это могло показаться сначала.

Все дальнейшие рассуждения Клаузиуса, его предположения и результаты являются, по существу, следствием принципа элементарного беспорядка. Отсюда и его допущение об одинаковой возможности всех событий и свойств, соответствующих данному состоянию газа: одинаковая плотность газа в разных местах сосуда, допущение о том, что все направления движения молекул в пространстве равновозможны, и т. д. Подсчет давления газа на стенку сосуда основан на этих допущениях.

Подчеркнем, что, вводя подобные допущения, Клаузиус считает их очевидными и, по-видимому, еще не представляет себе достаточно отчетливо их природу. Он просто не видит оснований, почему, например, одно направление скорости должно иметь преимущество перед другим.

Введенные предположения позволяют ему применить к газу основные законы механики, сделать доступными расчеты и таким образом описать поведение (состояние) газа как целого, несмотря на то что координаты и скорости его молекул неизвестны.

Необходимость введения в кинетическую теорию газов средних величин рассматривается Клаузиусом просто как необходи-

<sup>43</sup> Планк М. Теоретическая физика.— Восемь лекций, читанных в Колумбийском университете в 1909 г. Спб., 1911, с. 138.



мый математический прием. Он еще не видит того принципиально нового, что скрывается за этим. Клаузиус говорит, что учет ошибок, отклонений от средних, его не интересует,

*«поскольку все ошибки компенсируются друг другом и с их существованием можно не считаться... Мы можем при выводе общих формул совсем не учитывать случайных различий. Только при числовых расчетах надо помнить, что среднее может менять величину»*<sup>44</sup>.

Из рассмотренных статистических идей Клаузиуса следует, что в его работах по молекулярно-кинетической теории еще нет статистики как таковой. Понятие о средних величинах вводится им в механику молекул как некоторый упрощающий расчетный прием, органически не связанный с самой механикой. Развивая параллельно как феноменологическую теорию тепла, так и молекулярно-кинетическую теорию, Клаузиус еще не видел той основы, на которой стало бы возможно их объединение, синтез в единую теорию.

В этом отношении значительно дальше пошел Максвелл.

Максвелл отмечает, что Клаузиус в своих ранних исследованиях не задумывался над вопросом о скоростях молекул газа и принял допущение, как само собою разумеющееся, что эти скорости должны быть равны. Однако это не так хотя бы уже потому, что столкновение молекул будет неизбежно приводить к нарушению этого равенства:

*«Распределяя молекулы по группам согласно их скоростям, мы можем заменить невыполнимую задачу наблюдения всех столкновений отдельной молекулы регистрацией увеличения или уменьшения числа молекул в различных группах.*

*Следуя этому методу — единственно возможному как с точки зрения экспериментальной, так и математической, — мы переходим от строго динамических методов к методам статистики и теории вероятностей»* [54, с. 115].

Так писал английский физик в 1875 г. в своей работе «О динамическом доказательстве молекулярного строения тел».

В отличие от Клаузиуса, который еще не видел принципиального отличия между механикой Ньютона и механикой совокупности молекул, Максвелл уже видит их качественное различие и причину его: в такой совокупности появляются новые качества и свойства, отсутствующие в отдельно взятой частице. Так, в совокупности большого числа молекул появляются такие понятия, как давление и температура, которые не применимы к отдельно взятой частице.

Для того чтобы различать механику отдельного тела (частицы) и механику большой совокупности молекул, Максвелл предполагает последнюю называть статистической механикой (1878). Так впервые в науку вошел этот термин, которым в последующие годы стали широко пользоваться.

Подчеркивая различие между двумя механиками, Максвелл отмечает, что если наблюдатель имеет дело только с двумя молекулами, то он может без труда рассчитать результат их столкновений по известным начальным данным. Это задача обычной дина-

<sup>44</sup> Clausius R. Wissenschaftliche Abh., Bd. II, S. 290.

мики. Если же наблюдатель имеет дело с миллионами молекул, то задача о столкновениях становится неразрешимой. Здесь динамика становится бессильной и ее место должна занять статистическая механика:

*«Потому-то,— писал Максвелл,— современные атомисты приняли метод, который, как я думаю, является совершенной новостью в математической физике, хотя давно им уже пользуются в статистике» [54, с. 93].*

Максвелл идет дальше Клаузиуса и в понимании взаимоотношений между феноменологической термодинамикой и молекулярно-кинетической теорией. В вводной лекции к курсу экспериментальной физики, прочитанной в октябре 1871 г., он говорил по этому поводу:

*«Принципы термодинамики бросают яркий свет на все явления природы, и, вероятно, многие важные применения этих принципов могут быть получены в будущем. Однако мы должны наметить границы этой науки и показать, что многие явления природы, в частности явления, сопровождаемые рассеянием энергии, не могут быть исследованы при помощи одних только принципов термодинамики, но что для понимания их мы должны исходить из несколько более определенной теории о строении тела» [54, с. 40].*

Своим классическим рассуждением о «демонах» Максвелл показал глубокое понимание сущности проблем, возникающих при попытках объяснения феноменологических законов термодинамики на основе молекулярно-кинетической теории.

«Демон», сортирующий молекулы по скоростям, впервые появился в максвелловской «Теории теплоты»<sup>45</sup> в 1871 г. Рассматривая там вопрос о границах действия второго начала термодинамики, он писал:

*«Это положение (второе начало.—Я. Г.) несомненно верно, пока мы имеем дело с телами большой массы и не имеем возможности ни различать отдельных молекул в этих массах, ни работать с ними. Но если представить себе существо со столь изощренными способностями, что оно было бы в состоянии следить за каждой отдельной молекулой во всех ее движениях, то подобное существо, если бы его способности были при этом все такими же конечными, как наши, было бы способно сделать то, что для нас в настоящее время невозможно. В самом деле, мы видели, что молекулы, находящиеся в сосуде с воздухом при равной всюду температуре, отнюдь не движутся с равными скоростями, хотя средняя скорость для всякой большой, произвольно выбранной, группы молекул повсюду одинакова.*

*Представим себе, что какой-нибудь сосуд разделен на две части А и В перегородкой с маленьким отверстием в нем. Пусть существо, способное различать отдельные молекулы, попеременно то открывает, то закрывает отверстие, при этом таким образом, что только быстрее движущиеся молекулы могли переходить из А в В и только медленнее движущиеся, наоборот, из В в А. Следовательно, такое существо без затраты работы повысит температуру в В и понизит ее в А — вопреки второму началу термодинамики»<sup>46</sup>.*

Этот «парадокс Максвелла»<sup>47</sup> рассматривало несколько поколений физиков, он вызвал огромный поток работ вплоть до настоя-

<sup>45</sup> См.: Maxwell J. S. Theory of Heat. L., (русский пер.: Максвелл Д. Теория теплоты. Спб., 1888).

<sup>46</sup> Максвелл Д. Теория теплоты, с. 288.

<sup>47</sup> «Существо» Максвелла позже В. Томсон заменил термином «демон Максвелла».

щего времени<sup>48</sup>. Рассуждение о «демо́не» понадобилось Максвеллу, чтобы сильнее подчеркнуть ограниченность феноменологической формулировки второго начала термодинамики, которое, согласно Максвеллу, сводится к утверждению о невозможности получить неравенство температур или давлений без затраты работы. По сути дела, описанное английским физиком клапанное устройство, управляемое «демо́ном», не что иное, как вечный двигатель второго рода, хотя и мысленный.

Забегая вперед (см. дальше), отметим, что впервые польский физик Мариан Смолуховский в своем докладе «Доступные наблюдения молекулярные явления, противоречащие обычной термодинамике»<sup>49</sup> указал на роль флуктуаций в описанной Максвеллом модели вечного двигателя. Именно благодаря броуновскому движению клапана «демон» не сможет управлять им так, как это ему бы хотелось. И вообще во всех подобных устройствах флуктуации сведут на нет все усилия максвелловского существа. Поэтому речь может идти лишь о случайном, причем крайне маловероятном, процессе. Поэтому, согласно Смолуховскому, никакого нарушения второго начала не произойдет. В последующих работах, посвященных этой теме, вопрос ставился более глубоко. В конечном итоге была найдена связь между энтропией и информацией, на что впервые обратил внимание Л. Сциллард в 1929 г. Он указал, что сортировка молекул по скоростям и координатам, т. е. их упорядочение, требует получения информации об этих величинах, что связано с их измерением. А это, в свою очередь, требует определенных энергетических затрат, что приведет к возрастанию энтропии в системе, по крайней мере, не меньшему, чем ее убывание вследствие упорядочения движения молекул<sup>50</sup>. Исходя из такого рода рассуждений, французский физик Л. Бриллюэн исследовал в полном объеме связь между энтропией и информацией и показал, что второе начало не нарушается и тем самым рассуждение о «демо́не» является несостоятельным<sup>51</sup>.

Продолжая развивать статистические идеи, Максвелл в ряде своих статей и выступлений подчеркивал, что статистический метод весьма плодотворен, так как он позволяет глубже проникнуть в закономерности молекулярного движения и лучше понять природу термодинамических закономерностей. Однако этот метод, подчеркивает Максвелл, *«включает отказ от чисто динамических принципов и принятие математических методов, относящихся к теории вероятностей»*. Как бы предсказывая будущие успехи статистической физики, он продолжает:

---

<sup>48</sup> См.: Поплавский Р. П. Демон Максвелла и соотношения между информацией и энтропией.— УФН, 1979, т. 128, вып. I, с. 165.

<sup>49</sup> См.: Эйнштейн А., Смолуховский М. Броуновское движение. М., 1936.

<sup>50</sup> См.: Szillard L. Zs. Phys., 1929, Bd. 53, S. 840.

<sup>51</sup> См.: Бриллюэн Л. Наука и теория информации. М., 1960.

*«Возможно, что благодаря применению этих, пока еще малоизвестных и непривычных для нашего сознания методов, будут достигнуты значительные результаты» [54, с. 41].*

Максвелл высоко ценил научные заслуги Клаузиуса в разработке основ молекулярно-кинетической теории. Он всегда подчеркивал его приоритет в решении различных задач в этой области.

*«Однако его главная заслуга,— говорил Максвелл в одном из своих докладов,— заключается в том, что он открыл новую область математической физики, показав, каким образом можно математически трактовать движущиеся системы бесконечного количества молекул» [54, с. 114].*

Как у Клаузиуса, так и у Максвелла мы находим лишь общие идеи относительно роли статистических представлений в понимании феноменологических закономерностей. Полным развитием этих идей, их конкретизацией и фундаментальными результатами наука обязана Больцману.

### **Дальнейшее развитие молекулярно-кинетической теории газов в трудах Больцмана**

С его именем прежде всего связана статистическая трактовка второго начала термодинамики, которая явилась следствием дальнейшей разработки проблем молекулярно-кинетической теории газов. Во второй половине XIX в. эти проблемы стояли в центре физической науки, в их разработке принимали участие многие видные ученые того времени. Открытие статистической природы второго начала и связанного с ним понятия энтропии явилось замечательным достижением молодого Больцмана (ему в то время было 33 года), вершиной его научной мысли. Это открытие смело можно назвать революционным, поскольку оно оказало решающее влияние не только на дальнейшее развитие термодинамики, но и на физику вообще.

Указанному открытию предшествовал ряд важных теоретических работ, в которых Больцман пытался еще в какой-то мере продолжить традиции механицизма.

К началу 70-х годов Больцманом были получены фундаментальные результаты в молекулярно-кинетической теории газов. К этому времени он уже достаточно ясно представлял себе, что именно эта теория в состоянии дать ключ к пониманию природы термодинамических закономерностей. Прежде всего необходимо было дать ответ на один из важнейших вопросов: почему термодинамическое описание системы возможно только в равновесном состоянии?

С самого начала своих исследований Больцман стоял на верном пути в решении этого вопроса, стремясь как можно глубже выяснить природу максвелловского закона распределения скоростей молекул. Только в одном пункте он еще заблуждался в это время: рассматривая молекулы газа как материальные точки и применяя законы классической механики к расчету их столкновений, Больцман был уверен в том, что на основе одних лишь динамических законов можно понять необратимый характер теп-

ловых явлений. Больцман еще не видел статистической природы самих термодинамических закономерностей, по-прежнему стремясь найти чисто механическое их истолкование.

В этот период появляются две его работы, которые можно считать отправным пунктом исследований по статистическому обоснованию термодинамики.

Первая из этих работ «Аналитическое доказательство второго начала механической теории тепла на основе теорем о равновесии живых сил» появилась в трудах Венской Академии наук за 1871 г.<sup>52</sup> и своими корнями восходила к юношеской работе 1866 г.

В истории статистической термодинамики эта работа интересна тем, что здесь впервые Больцман рассматривает некоторую функцию молекулярных параметров  $E$ , найденную на основе динамических законов, которую можно трактовать как энтропию системы. Это зародыш его знаменитой  $H$ -теоремы, сыгравшей исключительно важную роль в статистическом обосновании второго начала термодинамики.

Считая свои доказательства чисто механическими, Больцман тем не менее подчеркивает важность и необходимость привлечения статистических представлений; он писал:

*«Еще в 1866 г. я определил для случая замкнутых путей всех атомов некоторую величину, дифференциал которой есть  $\delta Q/T$ . Однако, если траектории атомов тел не замкнуты, то, пока вероятности различных положений атомов не определены, могут быть найдены и такие частные случаи, когда  $\delta Q/T$  не есть полный дифференциал. Следовательно, строгое распространение доказательства на этот случай возможно лишь при рассмотрении этих вероятностей»* [86, Bd. I, S. 295].

### § 30. Статистическая интерпретация второго начала термодинамики

В следующем, 1872 г. Больцман опубликовал работу «Еще о тепловом равновесии молекул газа» [86, Bd. 1, S. 316], в которой был доказан первый, механический, вариант  $H$ -теоремы. Здесь Больцман дал строгий вывод закона распределения Максвелла и показал, что это распределение является единственным, удовлетворяющим условию статистического равновесия. Из его анализа следовало, что в газе, предоставленном самому себе, молекулярные столкновения приводят к максвелловскому распределению скоростей независимо от начального распределения.

В этой же работе Больцман рассмотрел и неоднородные газы. Он вывел свое знаменитое интегродифференциальное уравнение, которому должна удовлетворять функция распределения при любом состоянии газа и любых действующих на него силовых полях, и нашел некоторые частные случаи решений этого уравнения.

<sup>52</sup> См.: Sitzber. Acad. d. Wiss. in Wien, 1871, Bd. 173, S. 712. См. также [86, Bd. I, S. 123].

## Первый, механический, вариант *H*-теоремы

Рассмотрим несколько подробнее рассуждения Больцмана. Задача, которая стоит перед ним,— это проанализировать математически процесс установления в газе теплового равновесия с точки зрения молекулярно-кинетической теории. Рассматривая молекулы как материальные точки, он вводит некоторую функцию «живой силы и времени», которая «выражает число молекул, живая сила которых заключена в некотором интервале  $x, x+dx$ ». Далее рассматривается изменение живой силы молекул в результате их столкновений между собой. При этом удар считается центральным, а сталкиваются только пары молекул (парные столкновения). Вопрос ставится так:

«Сколько столкновений должно произойти в течение промежутка времени  $\tau$  в единице объема газа, так чтобы живая сила столкнувшихся молекул заключалась в интервалах  $x, x+dx, \dots, \xi'+d\xi'$ ?»

Больцман показывает, что число столкновений

$$dn = \tau f(x, t) f(x', t) \psi(x, x', \xi) dx dx' d\xi,$$

где  $\psi(x, x', \xi)$  — некоторая функция, зависящая от характера столкновений и энергии сталкивающихся молекул. Функция  $f(x, t)$ , как показывает Больцман, должна удовлетворять интегро-дифференциальному уравнению вида

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = \int_0^{\infty} \int_0^{x+t'} [f(\xi, t) f(x+x' - \xi, t) \psi(\xi, x+x' - \xi, x) - [ -f(x, t) f(x', t) \psi(x, x', \xi) ] dx' d\xi.$$

Далее он доказывает, что стационарное состояние  $\partial f(x, t)/\partial t = 0$  будет достигнуто только в том случае, когда

$$f(x, t) = C \sqrt{x} e^{-hx}; \quad f(x', t) = C \sqrt{x'} e^{-hx}; \quad f(\xi, t) = C \sqrt{\xi} e^{-h\xi}.$$

Отсюда Больцман заключает, что «это есть не что иное, как доказательство Максвелла, выраженное нашим современным способом».

Далее Больцман делает следующий шаг и решает задачу в предположении, что «распределение живых сил к начальному моменту будет произвольным». Он вводит в рассмотрение функцию  $E$ , определяя ее равенством

$$E = \int_0^{\infty} f(x, t) \left\{ \log \left[ \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \right] - 1 \right\} dx,$$

и ищет изменение этой функции со временем. В результате вычислений он находит, что производная  $dE/dt$  будет выражаться следующим образом:

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^{\infty} \log \left[ \frac{f(x, t)}{V \bar{x}} \right] \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} dx = \iiint \log S(\sigma\sigma' + SS') \cdot r dx dx' d\xi,$$

где  $t(\xi, x)/V \bar{x} = S$ ,  $f(\xi, t)/V \bar{S} = \sigma$ ,  $f(x+x' - \xi)/V \overline{x+x'\xi} = \sigma'$ .

Больцман показывает, что  $dE/dt < 0$ . Если же  $dE/dt = 0$ , то это будет возможно только при условии максвелловского распределения. Отсюда Больцман заключает:

*«Свойство функции E таково, что она всегда приближается к некоторому минимуму, оставаясь отрицательной... При достижении этого минимума, независимо от начального распределения живых сил, если только процесс длился достаточно долго, в системе с необходимостью должно будет установиться максвелловское распределение» [86, Bd. I, S. 329].*

В этой работе Больцман уже совершенно определенно подчеркивает, что «проблема механической теории тепла — это проблема исчисления вероятностей». И тем не менее эту работу еще нельзя считать полностью теоретико-вероятностной. Здесь еще сильны элементы механицизма, но наряду с этим бросается в глаза и тот факт, что знаменитый физик уже вступил на новый, теоретико-вероятностный путь обоснования термодинамических закономерностей.

Больцман обращает внимание на то замечательное обстоятельство, что доказанная им «минимум-теорема» относительно поведения функции  $E$ , составленной из координат и скоростей молекул газа, соответствует с точностью до знака теореме Клаузиуса о поведении энтропии. Это значит, что взятая с обратным знаком функция  $E$  (т. е.  $-E$ ) ведет себя аналогично энтропии  $S$ : она может только возрастать или оставаться постоянной. Не открывается ли в этом возможность дать механическое обоснование энтропии, а следовательно, и второго начала термодинамики, спрашивает Больцман. Он отвечает на этот вопрос положительно:

*«Величина E имеет прямое отношение ко второму началу термодинамики в форме  $\int (1/T) dQ < 0$ ».*

Для того чтобы подтвердить эту мысль, он вычисляет величину  $-E$  для одноатомного газа (а также и для более сложных случаев) и показывает, что полученные выражения совпадают с соответствующими выражениями для энтропии.

Доказанная Больцманом теорема о свойстве  $E$ -функции и ее связи со вторым началом термодинамики явилась первым, механическим, вариантом его знаменитой  $H$ -теоремы.

Мы видим, таким образом, что за сравнительно краткий промежуток времени (1866—1872) точка зрения Больцмана на обоснование термодинамики претерпела значительную эволюцию. От формальных рассуждений первой работы, всецело основанной на убеждениях последовательного механициста, он пришел к глубокому проникновению в молекулярно-кинетический

механизм необратимых процессов и пониманию того факта, что обоснование второго начала термодинамики может быть получено только с помощью теоретико-вероятностных концепций.

### Второй, статистический, вариант *H*-теоремы.

#### Статистическая интерпретация второго начала термодинамики

Больцмановская трактовка энтропии и второго начала, вытекающая из свойств *E*-функции, в первое время почти не обратила на себя внимание современных ему физиков. Более того, вообще большинство его исследований по молекулярно-кинетической теории газов не встретили должного внимания и одобрения и не нашли отражения в физической литературе того времени. Одной из причин недооценки больцмановских работ, целиком основанных на признании атомно-молекулярной теории, явилось то обстоятельство, что сама эта теория в рассматриваемое время еще не вышла за рамки малообоснованной гипотезы и поэтому разделялась далеко не всеми учеными.

Однако были причины и другого порядка. Внимательный анализ концепции Больцмана показывал, что не все здесь безупречно и убедительно. В одном из последующих параграфов мы рассмотрим основные возражения против *H*-теоремы, а сейчас отметим лишь одно из них<sup>53</sup>, высказанное в 1876 г. Лошмидтом по поводу рассуждений Больцмана и известное как парадокс Лошмидта. Предположим, что газ окружен совершенно гладкими стенками (упругими) и пусть распределение скоростей молекул этого газа таково, что он еще далек от стационарного (максвелловского) состояния. Пусть этому значению отвечает некоторое значение *E*-функции. Так как согласно теореме Больцмана *E*-функция может только убывать, то, пройдя ряд значений  $E_1, E_2, \dots, E_n$ , она, наконец, достигнет такого значения, которое будет соответствовать максвелловскому распределению скоростей молекул газа. Теперь, в этом состоянии, изменим все скорости молекул на прямо противоположные. Тогда получим некоторое новое состояние, характеризуемое новым значением *E*-функции, которое будет столь же вероятным, как и первое, так как никаких преобладающих направлений скоростей молекул не существует. Но, изменив направления скоростей молекул на противоположные, мы из состояния, характеризуемого *E*-функцией, в обратном порядке должны будем пройти все промежуточные состояния вплоть до  $E'$ . Но состояния *E* и  $E'$  одинаково вероятны, следовательно, столь же вероятно, что из состояния  $E'$ , не соответствующего максвелловскому, мы придем в состояние с максвелловским распределением. А это значит, функция *E* должна возрастать, что противоречит теореме Больцмана.

<sup>53</sup> См.: Loschmidt J. Über den Zustand des Wärmegleichgewichtes, eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf schwerkraft. Sitzber. d. Kaiserl. Acad. d. Wiss. in Wien, math.—naturwiss. classe, 1876, Bd. 73, Abt. 2, S. 139; 1877, Bd. 75, S. 67.



В этом возражении Лошмидта впервые была противопоставлена механическая обратимость (обратимость молекулярных процессов вследствие симметрии законов механики по отношению к прошедшему и будущему) термодинамической необратимости.

Вопрос, поднятый Лошмидтом, стоял очень остро: механические уравнения, которыми Больцман описывал поведение молекул, отображают только обратимые процессы. Однако Больцман своей теоремой утверждал, что она дает объяснение термодинамической необратимости. Следовательно, заключал Лошмидт, либо в самой механике имеется внутреннее противоречие, либо нужно поставить под сомнение все теоретические построения автора «минимум-теоремы». Может быть только одно, говорил Лошмидт: либо механическая обратимость, либо термодинамическая необратимость.

В феврале 1877 г. Больцман выступил со статьей «Замечания об одной проблеме механической теории тепла», [86, Bd. II, S. 116], в которой он дает ответ на замечание Лошмидта. Больцман соглашается с Лошмидтом в том, что при перемене скоростей материальных точек системы на обратные изменение системы будет происходить в обратном направлении. Но здесь нет противоречия с  $H$ -теоремой, поскольку последняя указывает лишь на более вероятное течение процессов, а не утверждает, что величина  $H$  при любых начальных состояниях системы будет обязательно убывать. Процессы с возрастанием энтропии, говорит Больцман, будут несравненно более вероятны, чем процессы с ее убыванием. Уже в этой статье он определенно указывает:

*«Второе начало является законом вероятностным и поэтому его вывод только посредством одних уравнений динамики невозможен»* [86, Bd. II, S. 119].

Ответ Больцмана не удовлетворил Лошмидта и других ученых, пытавшихся разобраться в этой проблеме, и поэтому в последующие годы вокруг нее возникла весьма бурная дискуссия. Однако положительным моментом диалога между двумя венскими физиками явилось то, что он, безусловно, способствовал дальнейшему более глубокому проникновению в самую суть проблемы и стимулировал Больцмана выяснить действительную роль статистических представлений в термодинамике. Между февралем и октябрем 1877 г. Больцман пересмотрел свое обоснование  $H$ -теоремы, устранил из него чисто механические элементы и построил все доказательство на теоретико-вероятностной основе. Так появилось в октябре 1877 г. исследование «Об отношении второго начала механической теории теплоты и исчисления вероятностей в соответствии с теоремами о тепловом равновесии» [86, Bd. II, S. 121], в которой был дан второй, статистический, вариант доказательства  $H$ -теоремы и, как следствие, соотношение между энтропией и вероятностью состояния системы.

Эта работа сразу же начинается с утверждения:

*«Отношение второго начала к исчислению вероятностей обнаруживается прежде всего в том, что, как я показал, его аналитическое доказательство*

возможно только на таких основаниях, которые предполагают применение исчисления вероятностей» [86, Вд. II, S. 122].

Больцман также отмечает, что уже в некоторых из своих предшествующих исследований он подчеркивал связь второго начала с теорией вероятностей, видя в этом принципиальное отличие этого закона от первого начала.

Рассматриваемая работа имеет исключительно важное значение в истории термодинамики и статистической физики. Поэтому рассмотрим несколько подробнее ее содержание.

Принципиально новым является введение Больцманом понятия вероятности состояния системы. С механической точки зрения состояние системы полностью определяется заданием скоростей и координат молекул. При этом одному и тому же состоянию могут отвечать различные сочетания скоростей и координат. Эти сочетания, вообще говоря, будут одинаково вероятны. Согласно Больцману, различные сочетания скоростей и координат молекул, которые могут произойти в системе вследствие столкновений между ее молекулами, не изменяют состояние системы в механическом смысле, но в термическом смысле оно будет изменяться. Таким образом, задача сводится к нахождению всевозможных распределений молекул по координатам и скоростям, соответствующим системе, находящейся в состоянии термодинамического равновесия.

При таком подходе к проблеме обоснования второго начала динамические законы отступают на задний план, а на передний выступают статистические закономерности. Теория вероятностей теперь выступает в органическом единстве с молекулярно-кинетической теорией.

Для решения указанной задачи Больцман рассматривает некоторое произвольное состояние системы, в котором  $\omega_0$  молекул имеют живые силы, заключенные между 0 и  $\epsilon$ ,  $\omega_1$  молекул — между  $\epsilon$  и  $2\epsilon$ ,  $\omega_2$  молекул — между  $2\epsilon$  и  $3\epsilon$ , и т. д. При этом числа  $\omega_0, \omega_1, \omega_2, \dots$  пропорциональны интервалу  $\epsilon$ . Следовательно, можно положить, что

$$\omega_0 = \epsilon f(0), \quad \omega_1 = \epsilon f(\epsilon), \quad \omega_2 = \epsilon f(2\epsilon), \quad \dots,$$

где  $f$  — функция, определяющая соответствующее состояние системы.

Так как  $\omega_0, \omega_1, \omega_2, \dots$  молекул имеют разные живые силы, то число возможных распределений, содержащихся в данном состоянии системы, равно числу перестановок с повторениями из  $n$  элементов (живых сил), между которыми соответственно  $\omega_0, \omega_1, \omega_2, \dots$  равны:

$$P = \frac{n!}{\omega_0! \omega_1! \omega_2! \dots} \quad (\text{XI.1})$$

Таким образом,  $P$  пропорционально вероятности состояния системы. Далее Больцман преобразовывает это выражение, используя известную формулу Стирлинга для факториалов:

$$n! = \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n} e^{1/(12n) + \dots}$$

Подставляя в (XI.1) выражения для факторов согласно формуле Стирлинга, Больцман получает

$$P = \frac{\sqrt{2\pi n} n^{n+1/2} e^{1/(12n)} + \dots}{(V\sqrt{2\pi})^n \omega_0^{\omega_0+1/2} \omega_1^{\omega_1+1/2} \dots \omega_k^{\omega_k+1/2} e^{\sum 1/(12\omega)}}, \quad (\text{XI.2})$$

причем должно иметь место равенство

$$\omega_0 + \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_k = n.$$

Наиболее вероятным состоянием, т. е. состоянием, соответствующим тепловому равновесию системы, будет то, которому при данных условиях соответствует наибольшее значение  $P$ . Последнее условие, очевидно, выполняется при условии, что знаменатель в (XI.2) будет иметь минимальное значение.

Удобнее искать этот минимум не для самого знаменателя, а для его логарифма. Опуская несущественные для решения задачи постоянные и учитывая, что все входящие сюда числа велики по сравнению с  $1/2$ , Больцман ищет минимум выражения

$$M = \omega_0 \ln \omega_0 + \omega_1 \ln \omega_1 + \omega_2 \ln \omega_2 + \dots = \sum \omega \ln \omega, \quad (\text{XI.3})$$

которое он преобразовывает к виду

$$M = \varepsilon [f(0) \ln f(0) + f(\varepsilon) \ln f(\varepsilon) + f(2\varepsilon) \ln f(2\varepsilon) + \dots] + n \ln \varepsilon. \quad (\text{XI.4})$$

Найдя этот минимум, Больцман показывает, что функция распределения имеет вид  $f(x) = Ce^{-hx}$ . Следовательно, вероятность того, что живая сила молекулы в состоянии теплового равновесия лежит между  $x$  и  $x+dx$ , будет равна  $f(x) dx = Ce^{-hx} dx$ .

Далее Больцман находит распределение составляющих скоростей молекул. Задача приводит его к вычислению экстремального значения интеграла

$$\Omega = - \iiint f(u, v, w) \ln f(u, v, w) du dv dw,$$

где  $u, v, w$  — составляющие скорости молекул при постоянстве числа частиц и их живой силы. Этот интеграл Больцман называет «мерой распределения». Вычислив его, Больцман показывает, что с точностью до произвольной постоянной он совпадает с соответствующим выражением для энтропии, найденным из уравнения Клаузиуса.

Отсюда Больцман приходит к выводу, что между энтропией и «мерой распределения» может быть установлена не только линейная, но и пропорциональная зависимость. В свою очередь, поскольку «мера распределяемости»  $\Omega$  и вообще вероятность состояния системы имеют статистическую природу, то из соотношения между энтропией  $S$  и  $\Omega$  следует, что и сама энтропия также имеет статистическую природу.

Таким образом, говорит Больцман, мы должны совсем по-иному подойти к трактовке второго начала термодинамики. Если система находится в состоянии термодинамического равновесия, то ее мера распределяемости имеет максимальное значение. Для изолированной системы это максимальное значение остается не-

изменным, поскольку само равновесное состояние сохраняется столь угодно долго. Таким образом,  $\Omega$  не может уменьшаться, а только возрастать. Согласно расчёту, «мера распределяемости» есть также и мера вероятности состояния системы. Всякая же система, состоящая из очень большого числа частиц, согласно законам теорий вероятностей, стремится перейти от менее вероятного состояния к более вероятному. Обратные же переходы весьма маловероятны. Поскольку, кроме того, мера распределяемости изменяется точно так же, как и энтропия, то отсюда естественно следует, говорит Больцман, что «мера распределяемости системы является мерой вероятности ее состояния» [86, Bd. II, S. 128] и что

*«мера распределяемости системы в состоянии теплового равновесия находится в линейной зависимости от ее энтропии и, следовательно, может заменить ее с тем преимуществом, что «мера распределяемости» имеет определенное значение для всякого состояния системы, а не только для состояния равновесия»* [86, Bd. II, S. 130].

Все это приводит Больцмана к совершенно новой формулировке второго начала термодинамики, формулировке, в которой статистическая природа этого закона подчеркивается с уверенностью и определённо: *«Во всех случаях, где применим закон больших чисел, т. е. в большей части явлений природы... как явлений, обнимающих огромное число материальных точек, всякое изменение, которое может произойти само собой (т. е. без компенсации), есть переход от менее вероятного состояния к более вероятному состоянию»* [86, Bd. II, S. 132].

Оба варианта «теоремы-минимум» (механический и статистический) в дальнейшем в литературе стали известны под названием «*H*-теоремы».

Скажем несколько слов по поводу этого наименования. В рассмотренных работах, как мы видели, обозначения *H* для среднего логарифма функции распределения у Больцмана еще нет. Вместо этого обозначения применяются *E* и  $\Omega$ .

Последующие годы своей научной деятельности Больцман посвятил более глубокой разработке статистической теории и борьбе против многочисленных оппонентов, стремившихся доказать несостоятельность и порочность его идей. В связи с одним возражением против статистической концепции, выдвинутое Э. Цермело, Больцман сделал попытку более наглядно и популярно изложить сущность своей теории. Он опубликовал почти одну за другой две работы: «О некоторых вопросах теории газов»<sup>54</sup> и «К работе Цермело «О механическом объяснении необратимых процессов»<sup>55</sup>.

В первой из указанных работ Больцман дает ответ на два вопроса:

*«1. Является ли теория газов такой же точной теорией, как и другие физические теории?»*

<sup>54</sup> См.: Nature, 1895, v. 51, S. 413.

<sup>55</sup> См.: Ann. d. Physik, 1896, Bd. 59, S. 793.

<sup>56</sup> См.: Physikalische Zeitschrift, 1907, Bd. 8, S. 311. См. также: Шефер К. Теория теплоты. М., ГТТИ, ч. II, 1933, с. 118.

Объясняя здесь статистический характер теории газов, Больцман говорит, что поведение энтропии можно наглядно описать с помощью графического представления величины  $H$ . График этой кривой (рис. 24), согласно Больцману, «характеризует меру вероятности или неупорядоченности состояния». Указанный график приводится им в приложении ко второй из упомянутых работ. В 1898 г. Больцман написал специальную математическую работу «О так называемой  $H$ -кривой» [86, Vd. III, S. 629], в которой он рассмотрел «свойства кривой, введенной мною для пояснения известных законов теории газов».

Позже, в 1907 г., Пауль и Татьяна Эренфест описали простую модель  $H$ -кривой, весьма наглядно иллюстрирующую статистическую природу  $H$ -теоремы<sup>56</sup>.

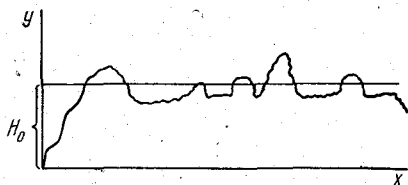


Рис. 24.  $H$ -кривая по Больцману

В дальнейшем обозначение  $H$  стали применять и для среднего логарифма функции распределения, иллюстрацией которого и являлась  $H$ -кривая.

Итоги своей работы в области молекулярно-кинетической теории газов Больцман подвел в своих «Лекциях по теории газов», изданных в период 1896—1898 гг.

В той части «Лекций», где речь идет о статистическом обосновании второго начала, Больцман пользуется обозначением « $H$ ». Он уточняет и совершенствует свое доказательство  $H$ -теоремы, которую теперь записывает в виде

$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

и формулирует следующим образом:

«Эта теорема об уменьшении  $H$  в результате столкновений гласит... не что иное, как то, что в результате столкновений распределение скоростей между молекулами газа все более и более приближается к наиболее вероятному, если состояние является молекулярно-неупорядоченным и к нему, следовательно, применимо исчисление вероятностей» [21, вып. I, с. 67].

Здесь связь между энтропией и вероятностью состояния  $\omega$  фигурирует в виде

$$S = RM \ln \omega + \text{const},$$

где  $M$  — масса молекулы водорода,  $R$  — универсальная газовая постоянная. Именно в такой форме и появилась впервые знаменитая «формула Больцмана», связывающая энтропию с логарифмом вероятности состояния системы.

Говоря здесь о физическом смысле второго начала, Больцман подчеркивает его статистический характер:

*«То, что в природе энтропия стремится к максимуму, доказывает, что при всяком взаимодействии реальных газов (диффузия, теплопроводность и т. д.) отдельные молекулы вступают во взаимодействие в согласии с законами вероятности...»*

*Второе начало оказывается, таким образом, вероятностным законом...*

*«Даже если теория газов является только механической картиной, я полагаю все же, что то понимание принципа энтропии, к которому она привела, само по себе правильно отражает сущность дела» [21, вып. I, с. 87—88].*

Считал ли сам автор  $H$ -теоремы универсальной статистическую трактовку второго начала?

Больцман провел вычисление  $H$ -функции для многих случаев газообразного состояния вещества (одноатомный и многоатомный газы, смеси газов и т. д.) и во всех случаях убеждался в справедливости  $H$ -теоремы. В своих работах он не касался энтропии конденсированных сред. Однако, заканчивая «Лекции по теории газов», он высказал свои соображения и на этот счет:

*«Мы здесь уделяли внимание главным образом процессам в газах и для этого случая вычисляли функцию  $H$ . Однако законы вероятностей, которым подчиняются движения атомов в твердых и капельно-жидких телах, очевидно, в этом отношении качественно не отличаются от законов, справедливых для газов, так что вычисление функции  $H$ , соответствующей энтропии, для твердых и капельно-жидких тел хотя и связано, быть может, с большими математическими трудностями, но не содержит ничего принципиального» [21, вып. I, с. 523].*

Намеченное здесь Больцманом расширение статистической теории (переход к статистике макроскопических систем в многомерном фазовом пространстве) было позже систематически развито Д. В. Гиббсом. Таким образом, Больцман считал связь между энтропией и вероятностью состояния универсальной.

### **Отношение к работам Больцмана современников. Дискуссия об $H$ -теореме**

Выше уже говорилось о том, что работы Больцмана, посвященные статистическому обоснованию второго начала, в первое время почти не обратили на себя внимания. Можно указать на две основные причины такого положения.

Во-первых, вплоть до второй половины 80-х годов продолжались попытки дать чисто механическое обоснование второму началу путем обобщения вариационных принципов механики. Еще в 1884 г. Гельмгольц выступил с работой «Начала статики монотонических систем». Большинство физиков продолжали стоять на позициях механицизма, полагая, что механическая концепция второго начала проще и нагляднее статистической.

Во-вторых, атомно-молекулярная теория рассматривалась в этот период еще как гипотеза, не имеющая под собой серьезного экспериментального фундамента, и поэтому выводы Больцмана расценивались как не имеющие серьезного научного значения.

Так продолжалось до начала 90-х годов. В качестве примера, иллюстрирующего подобное отношение к теории Больцмана, можно привести точку зрения Планка, о заслугах которого в области термодинамики уже неоднократно говорилось. На первых порах своей научной деятельности в области термодинамики он занимался только феноменологическими вопросами и не придавал значения молекулярно-кинетической теории и лежащей в ее основе атомистике. К последней он относился *«не только равнодушно, но даже несколько отрицательно»*, как об этом сам писал в своей научной автобиографии. Вследствие такой точки зрения, говорит Планк далее,

*«принципу возрастания энтропии, как и принципу сохранения энергии, я приписывал тогда применимость во всех без исключения случаях, в то время как первый из указанных принципов является только вероятностным законом, который, как таковой, допускает исключения»* [32, с. 21].

Естественно, что, находясь на таких позициях, Планк не смог принять статистическую концепцию Больцмана. Это обстоятельство долгое время не позволяло установиться между великими учеными дружескому согласию, несмотря на то что Планк, вообще говоря, очень ценил и уважал своего старшего коллегу как физика.

*«Так вышло,—вспоминал позже Планк,—что всю жизнь, как при последующих встречах, так и в своих публикациях и в нашей частной переписке, Больцман сохранял со мной раздраженный тон и лишь в последние годы его жизни, когда я рассказал ему об атомистическом обосновании своего закона излучения, этот тон уступил место дружескому согласию»* [32, с. 21].

Зная отрицательное отношение Планка к атомистике, Больцман в своей полемике против Маха и Оствальда не захотел принять услуг Планка в качестве «секунданта», и это несмотря на то, что последний относился резко отрицательно к философии махизма.

Признав в 90-х годах статистическую интерпретацию второго начала термодинамики, Планк вскоре стал одним из лучших знатоков теории Больцмана. О глубоком его проникновении в существо ее идей говорит, например, тот факт, что Планк предложил весьма простой и оригинальный вывод формулы Больцмана, имеющей весьма общее значение. Этот вывод впервые изложен в классической монографии Планка «Теория теплового излучения» [3, с. 110], первое издание которой появилось в 1906 г.

В этой работе Планк уже последовательный сторонник концепции Больцмана. Содержание второго начала он видит в том, что *«в природе отдается предпочтение более вероятным состояниям по сравнению с менее вероятными»* и что *«энтропия является общей мерой физической вероятности»* [3, с. 109].

Следующее утверждение Планка является логическим продолжением этой точки зрения: «Энтропия физической системы, находящейся в определенном состоянии, зависит исключительно от вероятности этого состояния» [3, с. 109]. Это положение является законом природы и может быть выражено математически как постулирование некоторой функциональной связи между энтропией и вероятностью состояния.

Итак, вместе с Планком предположим, что существует некоторая связь между энтропией  $S$  и вероятностью состояния системы  $\omega$ , выражаемая уравнением  $S=f(\omega)$ . Найдем вид функции  $f(\omega)$ .

Для этой цели предположим, что некоторая система, энтропия которой  $S$ , состоит из двух независимых подсистем — соответственно  $S_1$  и  $S_2$ . Поскольку обе подсистемы независимы, то вероятность состояния всей системы будет равна произведению вероятностей  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , т. е.  $\omega = \omega_1 \omega_2$ .

Естественно, что для каждой из составляющих [подсистем также имеет место зависимость  $S_1=f(\omega_1)$  и  $S_2=f(\omega_2)$ .

Поскольку энтропия аддитивна, то полная энтропия  $S=S_1+S_2$  и, следовательно,  $f(\omega_1 \omega_2) = f(\omega_1) + f(\omega_2)$ .

Таким образом, Планк получает функциональное уравнение для  $f$ <sup>57</sup>.

Дифференцируя это уравнение дважды (по  $\omega_1$  при постоянном  $\omega_2$ , а затем по  $\omega_2$  при постоянном  $\omega_1$ ), он приходит к дифференциальному уравнению

$$f(\omega_1 \omega_2) + \omega_1 \omega_2 \ddot{f}(\omega_1 \omega_2) = 0,$$

или

$$f(\omega) + \omega \ddot{f}(\omega) = 0.$$

Нетрудно показать, что интеграл этого уравнения

$$f(\omega) = k \ln \omega + \text{const},$$

где  $k$  и  $\text{const}$  — некоторые произвольные постоянные. Однако для того чтобы имело место равенство  $\omega = \omega_1 \omega_2$ , произвольная постоянная должна быть равна нулю. Окончательно Планк получает формулу Больцмана в виде

$$S = k \ln \omega,$$

в котором она и вошла в физическую литературу.

Планк указывает на отличие выведенной им формулы Больцмана от ее первоначальной записи в «Лекциях по теории газов»:

«Во-первых, у Больцмана отсутствует множитель  $k$ , что связано с тем, что Больцман производил вычисления не с действительными молекулами, а всегда только с грамм-молекулами. Во-вторых, что значительно важнее, у Больцмана, как и вообще в классической термодинамике, энтропия была определена только с точностью до некоторой аддитивной постоянной и соответственно этому оста-

<sup>57</sup> Условие, что обе подсистемы являются независимыми, необходимо для справедливости равенства  $\omega = \omega_1 \omega_2$ . Однако то, что это условие также существенно и для аддитивности энтропии, не является очевидным. Это было впервые показано М. Лауэ при исследовании термодинамики когерентных пучков (Ann. d. Physik, 1906, Bd. 20, S. 365).



вался неопределенный множитель пропорциональности в значении вероятности  $w$ .

В противоположность этому мы приписываем энтропии  $S$  совершенно определенную абсолютную величину. Это шаг принципиального значения, справедливость которого может быть доказана только проверкой вытекающих из него следствий. Он приводит... с необходимостью к «квантовой гипотезе» и отсюда, с одной стороны,— для лучистой теплоты — к определенному закону распределения энергии черного излучения, с другой стороны,— для теплоты — к тепловой теореме Нернста» [46, с. 111].

В другом месте относительно постоянной  $k$  — коэффициента пропорциональности между энтропией и логарифмом вероятности состояния — Планк писал:

*«Нередко она по понятной причине называется постоянной Больцмана. Необходимо, впрочем, заметить, что Больцман никогда не вводил этой постоянной и, насколько я знаю, вообще не думал о ее численном значении, так как для этого необходимо было ввести истинное число атомов. Эту последнюю задачу он целиком передал своему коллеге И. Лошмидту, а сам в своих вычислениях всегда имел в виду возможность того, что кинетическая теория газов представляет только механическую картину. Поэтому для него была достаточной постоянной, отнесенная к грамм-атому. Обозначение этой постоянной буквой  $k$  вводилось постепенно. После ее введения еще в течение многих лет вместо этой постоянной в вычислениях пользовались числом Лошмидта  $L$ , которое равно числу атомов в одном грамм-атоме» [32, с. 26—27].*

Эволюцию взглядов на статистическую концепцию Больцмана пережил не один Планк. И если раньше вывод  $H$ -теоремы не обратил на себя должного внимания, то в 90-х годах физики проявили к ней живой интерес. Этот факт был связан в первую очередь с тем, что к этому времени атомистика уже вышла за рамки молекулярно-кинетической теории газов и наметилось ее проникновение в другие области физики, в частности в учение об электрических явлениях. С другой стороны, успешное объяснение термодинамических закономерностей на основе идей Больцмана также способствовало проявлению повышенного интереса к его теориям.

В 1894—1895 гг. на страницах английского естественнонаучного журнала «Nature» развернулась дискуссия вокруг работ Больцмана, связанных с  $H$ -теоремой<sup>58</sup>. Ряд английских физиков, и среди них С. Барбэри, Д. Лармор, Д. Фицджеральд и др., выступила с возражениями против статистической концепции Больцмана, основываясь на «парадоксе обратимости» Лошмидта. В дискуссии приняли участие и физики других стран: Липпман, Льенар, Бриллюен, а также Лошмидт и Цермело.

Больцман принял в дискуссии непосредственное участие, направив в редакцию «Nature» для опубликования ряд писем с возражениями против своих оппонентов [86, Bd. III, S. 535].

Указанные физики критиковали главным образом физическую сторону теории Больцмана. Эта широкая дискуссия в истории статистического обоснования второго начала термодинамики имела большое значение, поскольку она способствовала выработке пра-

<sup>58</sup> См.: Nature, 1894/1895, pp. 31, 78, 152, 175, 221, 293, 319, 413.

вильного понимания всей проблемы в целом. Некоторые моменты этой дискуссии будут рассмотрены ниже. Следует также отметить, что была и другая группа ученых и философов, которые ставили под сомнение не только научную, но главным образом методологическую сторону статистической концепции Больцмана. Эта группа возглавлялась В. Оствальдом и Э. Махом. Стоя на позициях субъективного идеализма, не признавая вообще реального существования атомов и молекул, естественно, эти ученые не могли признать и молекулярно-кинетическую трактовку необратимых процессов. В следующем параграфе будет рассмотрена эта сторона дискуссии.

После того как Больцман установил статистическую природу  $H$ -функции и нашел связь между энтропией и вероятностью состояния, он вновь возвращается к «парадоксу обратимости». В работе «Еще о замечаниях об одной проблеме механической теории тепла» (1878) он показывает, что  $H$ -теорема в статистическом истолковании не противоречит «парадоксу обратимости» Лошмидта. Больцман еще раз подчеркивает, что, формулируя свой «парадокс», Лошмидт исходил из того, что динамические законы должны выполняться строго. В действительности же, в силу статистической природы второго начала, можно приписать определенную вероятность появлению во времени любой молекулярной конфигурации. Весь вопрос в том, какова величина вероятности появления данной конфигурации, сколь долго необходимо ждать, чтобы она появилась.

Больцман подробно развил свою точку зрения и в последующих публикациях, поскольку придавал «парадоксу обратимости» большое значение для правильного уяснения существа его теории. Возвращаясь к этому вопросу в «Лекциях по теории газов», он писал:

*«Согласно Лошмидту, возможен случай, когда более вероятное распределение скоростей в результате молекулярных столкновений переходит в менее вероятное, что и влечет за собой возрастание  $H$ -функции. Это никоим образом не противоречит доказанному. В самом деле, сделанное там предположение о том, что распределение состояний молекулярно-неупорядоченное, здесь не выполняется, поскольку после точного обращения всех скоростей каждая молекула будет сталкиваться с другими молекулами не согласно законам вероятностей, но располагается как раз так, что столкновение должно происходить ранее вычисленным образом...»*

*То, что  $H$  теперь возрастает, также не противоречит законам вероятностей; действительно, из этих законов вытекает лишь малая вероятность, но не невозможность увеличения  $H$ . Даже напротив, из них неизбежно вытекает, что любое, даже и такое невероятное распределение состояний, имеет хотя и малую, но все же отличную от нуля вероятность. Даже тогда, когда имеет место максвелловское распределение скоростей, случай, когда первая молекула имеет как раз ту скорость, которую она имеет в этот момент на самом деле, аналогично вторая и т. д., ничуть не более вероятен, когда все молекулы имеют одну и ту же скорость.»*

*Но на том основании, что всякое движение, при котором  $H$  уменьшается при изменении направления всех скоростей на обратное, переходит в такое, при котором  $H$  увеличивается, делать заключение, что оба эти движения одинаково вероятны, было бы, очевидно, ошибкой» [21, вып. 1, с. 67—68].*

Таким образом, Больцман, соглашаясь с Лошмидтом в том, что действительно может появиться состояние, сколь угодно мало отличающееся от максвелловского, не соглашается с ним относительно дальнейшего поведения газа. Именно газ в течение неизмеримо долгих промежутков времени будет пребывать в состоянии, близком к стационарному с максвелловским распределением скоростей, и только в течение очень малого промежутка времени его состояние будет отличаться от стационарного, причем эти промежутки времени будут тем меньше, чем больше это состояние будет отличаться от стационарного. Таким образом, здесь Больцман придает решающую роль фактору времени.

В письме к редактору английского журнала «Nature», озаглавленном «О некоторых вопросах теории газов», Больцман поясняет свою мысль на примере графического изображения  $H$ -функции (см. рис. 24). Большие флуктуации  $H$  значительно менее вероятны чем небольшие, но поскольку их вероятность отлична от нуля, то они время от времени должны происходить.

В связи со сказанным интересно отметить, что вскоре после открытия статистической природы второго начала Больцман опубликовал работу «Об отношении процесса диффузии ко второму началу механической теории теплоты» [86, Bd. II, S. 251], где, рассматривая возражение Т. Престона против тепловой теоремы Клаузиуса (см. выше), основанного на рассмотрении процесса диффузии газа сквозь пористую перегородку, указывал:

*«Нельзя предполагать, что два диффундирующих газа смешаются и разделятся несколько раз в течение немногих дней. Время, в течение которого можно надеяться наблюдать разделение, настолько велико, что исключается любая возможность наблюдать такой процесс»* [86, Bd. II, S. 251].

Заслуживает внимания еще одно возражение против статистической концепции Больцмана, выдвинутое уже в 90-х годах. Речь идет еще об одном парадоксе («парадоксе периодичности»), выдвинутом немецким математиком Э. Цермело в нескольких работах 1896—1897 гг. Этот парадокс основан на теореме А. Пуанкаре, доказанной в 1890 г. Согласно этой теореме о квазипериодичности механических систем, *любая механическая система, состоящая из конечного числа тел, движущаяся так, что все ее обобщенные координаты и импульсы находятся между конечными пределами, спустя достаточно долгое время обязательно должна будет еще раз сколь угодно близко подойти к своему начальному состоянию*<sup>59</sup>.

В 1896 г. Цермело опубликовал работу «Об одной теореме динамики и механической теории теплоты»<sup>60</sup>, в которой, рассматривая молекулярную систему как систему механическую, состоящую из конечного числа молекул, пришел к следующему заключению: допустим, что газ, состоящий из очень большого числа мо-

<sup>59</sup> См.: Poincaré H. Sur le problème des trois corps et les équations de la dynamique. Acta Math., 1890, t. 13, p. 1—67.

<sup>60</sup> См.: Ann. d. Physik, 1896, Bd. 57, S. 486—494.

лекул, заключен в некоторый объем и его состояние отвечает максвелловскому распределению скоростей. Поскольку скорости и координаты молекул газа постоянно изменяются (но в конечных пределах), то также будет изменяться и состояние газа, оставаясь, однако, стационарным. Но так как начальное состояние является, вообще говоря, одним из возможных состояний, то через достаточно большой промежуток времени, согласно теореме Пуанкаре, начальное состояние должно повториться. Но это повторение означает, что газ (совокупность молекул) из состояния маловероятного вновь придет в такое же состояние и, таким образом, никакого стационарного состояния не будет. Вместо этого молекулярная система будет проходить периодически через одни и те же состояния. Но последнее означает, что и энтропия системы соответственно будет периодически возрастать и убывать, что противоречит *H*-теореме. Отсюда Цермело делает вывод о несовместимости точек зрения феноменологической термодинамики и молекулярно-кинетической теории газов.

Подобные соображения развивал Цермело и в работе «О механическом объяснении необратимых процессов»<sup>61</sup> (1897), «О применении исчисления вероятностей к динамическим системам»<sup>62</sup> (1899) и др.

После дискуссии с Лошмидтом Больцману нетрудно было показать, что и «парадокс периодичности» основан на непонимании различия между динамическими и статистическими закономерностями. Так, в своем ответе на первую статью Цермело («Возражения против теории теплоты, развиваемой Цермело» (1897) Больцман писал:

*«Уже Клаузиус, Максвелл и другие показали, что законы теории газов имеют статистический характер. Я особенно часто и со всей ясностью, на какую был только способен, подчеркивал, что максвелловский закон распределения скоростей молекул газа является не законом обычной механики, а законом теории вероятностей. В связи с этим я также подчеркивал, что второе начало с точки зрения молекулярной теории является только вероятностным законом...»*

*Однако сочинение Цермело «Об одной теореме динамики и механическая теория теплоты» показывает, что мои работы в этом направлении не были поняты»*<sup>63</sup>.

Отвечая на возражение Цермело по существу, Больцман весьма убедительно на конкретном примере показал несостоятельность «парадокса периодичности»<sup>64</sup>. Он рассмотрел следующий пример: как известно, в 1 см<sup>3</sup> газа содержится 10<sup>19</sup> молекул. Допустим, что средняя скорость этих молекул равна 500 м/с. Легко подсчитать, что среднее расстояние между молекулами равно 10<sup>-6</sup> см. При нормальных условиях за одну секунду каждая молекула будет испытывать около 4 · 10<sup>9</sup> столкновений. Предположив

<sup>61</sup> См.: Ann. d. Physik, 1896, Bd. 59, S. 793.

<sup>62</sup> См.: Phys Zeitschrift, 1900, Bd. I, S. 317—320.

<sup>63</sup> Ann. d. Physik, 1896, Bd. 57, d. 773 (Wiss. Abh., III, 567).

<sup>64</sup> См.: Boltzmann L. Zu Hrн Zermelos Abhandlung «Über die mechanische Erklärung irreversibeler Vorgänge». Ann. d. Physik, 1897, Bd. 60, S. 392.

далее, что о возвращении в исходное состояние можно говорить по крайней мере в том случае, когда различие в положении молекул не превышает  $10^{-7}$  см, а в скорости — 1 м/с, Больцман затем оценивает период цикла Пуанкаре — Цермело. Он находит, что этот период, т. е. время возврата молекулярной системы в исходное состояние при указанных допущениях, составляет  $10^{10}$  с, тогда как время релаксации газа составляет всего лишь  $10^{-8}$  с. Ясно, заключает Больцман, что повторяемость начального состояния практически наблюдаться не будет, а потому говорить о периодическом возврате молекулярной системы в начальное состояние не имеет смысла. Таким образом, и в данном случае вероятность возврата не равна нулю. Но она настолько мала, что *«просто весьма маловероятно, чтобы прошлое вновь возвратилось»*.

В своей последней публикации по теории газов, написанной совместно с Дж. Наблом, «Возражения против применения статистического метода в теории газов»<sup>65</sup> (1904) Больцман, подводя итоги дискуссии, писал по поводу рассмотренных «парадоксов», в частности «парадокса периодичности»:

*«Хотя эти соображения и дают очень много для объяснения теорем кинетической теории газов, они все же ни в коем случае не являются опровержением тех теорем, которые являются простыми теоремами теории вероятностей. То обстоятельство, что замкнутая система очень большого числа механических элементов, если время этой системы длится произвольно долго, должна еще раз принять маловероятное состояние, не есть опровержение теории газов; напротив, оно само вытекает из последнего, ибо для замкнутой системы конечного числа материальных точек вероятность того, что эта система примет произвольное состояние, отличное от состояния теплового равновесия, правда, чрезвычайно мала, но никогда математически не может быть равна нулю. Состояние теплового равновесия отличается только тем, что ему соответствуют наиболее часто встречающиеся распределения живой силы между механическими элементами, в то время как другие состояния являются редкими, исключительными. Только по этой причине всякое исключительное состояние, если проследить еще в его развитии вперед и в прошлое, приближается к тепловому равновесию и остается там в течение чрезвычайно большого времени, но не математически большого, если число механических элементов не есть математически бесконечно большое число. Следовательно, в чисто математическом отношении существует полнейшее согласие между основными уравнениями теории газов и теоремой, которую развил Цермело; последняя являлась бы опровержением теории газов только в том случае, если бы из нее вытекало, например, что за наблюдаемый промежуток времени следовало бы ожидать разделения диффундировавших друг в друга газов.»*

*Но это время настолько, к нашему успокоению, велико, что исключена всякая возможность наблюдения такого события»*<sup>66</sup>.

Мы рассмотрели только основные возражения против статистической интерпретации второго начала и кинетической теории газов, основанные на противопоставлении динамических законов статистическим. В этот период методологические аспекты этой проблемы только намечались в работах Больцмана. Здесь еще

<sup>65</sup> См.: Boltzmann L. und Nable D. Kinetische Theorie der Materie, Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften, Bd. V, Teil 1, Art. 8. Leipzig, 1907.

<sup>66</sup> Там же, S. 521.

оставалось много неясного, и несмотря на то, что в главном в своих ответах Лошмидту и Цермело Больцман был прав, указанные физики и их единомышленники не были полностью удовлетворены. Отсутствие в то время наглядного физического примера, из которого было бы видно, как, несмотря на существенную обратимость молекулярных процессов, получается впечатление термодинамической необратимости, также не способствовало признанию концепции Больцмана.

### § 31. Некоторые философские и методологические вопросы

#### Молекулярно-кинетическая теория и «энергетика». Борьба Больцмана против «энергетики»

Выше уже отмечалось, что нападки на Больцмана далеко не исчерпывались критикой его *H*-теоремы. Другая группа ученых — представителей «энергетизма» и «махизма» — обрушили огонь своей критики на фундамент статистической теории Больцмана — атомно-молекулярную теорию. Особенно непримиримыми к Больцману были «глава» венского «Кружка физиков и философов» Э. Мах и его последователи. Истоки нападков на Больцмана этой группы физиков кроются прежде всего в том, что в последней трети XIX в. атомно-молекулярная теория, не имея еще достаточного экспериментального обоснования, рассматривалась многими физиками и химиками как рабочая гипотеза. Мало кто верил в реальность атомов и молекул. Мах, в частности, в совершенно категорической форме отрицал существование атомов. Больцман вспоминал, что во время академических заседаний, когда кто-нибудь позволял себе в присутствии Маха выступить в защиту атомистики, последний обычно спрашивал: «А вы видели хотя бы один атом?»<sup>67</sup> Такое отношение Маха к атомно-молекулярному учению являлось логическим следствием проповедуемой им идеалистической философии, в основе которой лежал «принцип экономии мышления». Борясь против материализма во всех его проявлениях, Мах, естественно, не мог принять и атомистику — учение, материалистическое в своей основе. Не признавал атомистики и Оствальд в рассматриваемый период, поскольку она не укладывалась в логическую схему его «энергетики».

Авторитет Маха и Оствальда в научных кругах был весьма велик, так что выступать против них было практически бесполезно. Планк вспоминал позже, что *«нельзя было выступать против таких авторитетов, как В. Оствальд, Г. Гельм и Э. Мах»* [32, с. 20].

И все же, несмотря на такую неблагоприятную обстановку, Больцман решительно и смело выступил в защиту атомистики, нисколько не сомневаясь в том, что атомы и молекулы реально

<sup>67</sup> Гернек Ф. Альберт Эйнштейн. М., 1966, с. 81.

существуют. Такая убежденность являлась следствием его мировоззрения, материалистического в своей основе.

В. И. Ленин дал такую оценку мировоззрению Больцмана:

«Из немецких физиков систематически боролся против махистского течения умерший в 1906 году Людвиг Больцман... Больцман, конечно, боится назвать себя материалистом и даже специально оговаривается, что он вовсе не против бытия божия. Но его теория познания по существу дела материалистическая... «Мы познаем существование всех вещей из тех впечатлений,— говорит Больцман,— которые они производят на наши чувства»... Тем, кто говорит, что материя есть только комплекс чувственных ощущений,— Больцман указывает, что тогда и другие люди суть только ощущения говорящего... Больцман не отказывается от идеала науки представить дух и волю, как «сложные действия частиц материи»<sup>68</sup>.

Полемика между Больцманом, с одной стороны, и махистами и «энергетиками» — с другой, проходила в период резкого обострения борьбы между материализмом и идеализмом. Эта полемика проходила накануне великих революционных открытий в физике, в результате которых стали рушиться старые представления классической физики. Не удивительно поэтому, что выступления противников Больцмана носили резкий характер, подчас далеко выходящий за пределы чисто академического спора. Перед лицом многочисленных оппонентов Больцман был почти одинок. Нападки и травля в последние годы жизни со стороны его идейных противников привели Больцмана к трагическому концу. В 1906 г. великий ученый покончил жизнь самоубийством<sup>69</sup>.

Мировоззрение Больцмана отражено не только в его научных трудах, посвященных кинетической теории, статистическому обоснованию термодинамики, но и в многочисленных выступлениях и популярных докладах. Здесь Больцман неустанно подчеркивал, что атомы и молекулы реально существуют, что никакими доводами не удастся изгнать атомистику из науки:

*«Те, кто думает устранить атомистику посредством дифференциальных уравнений, не видят за деревьями леса,— говорил он в одном из своих докладов.— Не может быть сомнения в том, что картина мира... будет атомистической»* [3, с. 63].

Больцман высоко ценил тех ученых, которые разделяли его взгляды на атомистику и верили в реальность атомов (таких в ту пору было очень мало). К их числу принадлежал и Лошмидт. В некрологе, посвященном памяти этого выдающегося австрийского физика, Больцман дал высокую оценку его деятельности в области молекулярно-кинетической теории, особо выделяя определение размеров атомов.

<sup>68</sup> Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 18, с. 304—305.

<sup>69</sup> См. подробную биографию Больцмана в кн.: Broda E. Boltzmann — Mensch, Physiker Philosoph. Wien, 1955.

Как уже неоднократно отмечалось, Больцман был решительным сторонником механицизма, особенно на первых порах своей научной деятельности. С позиций механического материализма он и выступал против Маха и Оствальда. Возражая Оствальду, который утверждал, что нужно вообще отбросить всякие попытки механистического истолкования энергетических законов, Больцман говорил:

*«Из того обстоятельства, что в дифференциальных уравнениях механики можно изменить знак перед временем на обратный, г. Оствальд заключает, что механическое понимание природы не может объяснить, почему процессы совершаются в природе преимущественно в определенном направлении. В этом заключении, как мне кажется, упущено, что механические явления определяются не только дифференциальными уравнениями, но и начальными условиями.»*

*В прямом противоречии с г. Оствальдом я указал, что одним из блестящих подтверждений механистического мировоззрения на природу служит то, что оно дает чрезвычайно верную картину рассеяния энергии; если только допустить, что мир исходил из начального состояния, удовлетворявшего определенным начальным условиям» [3, с. 71].*

Защищая механицизм от нападок «энергетиков», Больцман, тем не менее не закрывал глаза на факты, которые показывали слабость механистической физики. Одним из таких важнейших фактов явилось доказательство статистической природы второго начала, факта, показавшего своеобразие тепловой формы движения материи, несводимость его к механическому перемещению атомов и молекул тела. В этом отношении работы самого Больцмана имели большое философское и методологическое значение.

Больцман сознавал, что современный ему механицизм далеко не тот, каким он был во времена Декарта и Ньютона и даже середины XIX в.

*«Я сам когда-то ломал копыта за механистическое мировоззрение,— писал он в одной из своих последних статей,— но только в том смысле, что оно является колоссальным прогрессом по сравнению с прежним, чисто механическим.»*

*Взгляд же, что не может быть никакого другого объяснения природы, кроме объяснения ее посредством движения материальных точек, законы которого определены центральными силами, уже давно оставлен почти всеми» [3, с. 67].*

Больцман посвятил большую работу специально доказательству несостоятельности «энергетизма», в которой дал обстоятельный разбор идей «отцов энергетики» Гельма и Оствальда.

Борьба между «энергетикой» и атомистикой закончилась победой последней. Тем самым восторжествовала материалистическая линия развития науки. И важнейшей вехой на пути этого развития являются труды Больцмана.

Через несколько лет после смерти Больцмана его идеи получили блестящее подтверждение и дальнейшее развитие в трудах польского физика Мариана Смолуховского.

Под влиянием идей Больцмана некоторые физики пересмотрели свою точку зрения на философию Маха и Оствальда. В качестве примера опять можно сослаться на Планка. Выше уже отмечалась эволюция взглядов Планка на молекулярно-кинетическую теорию и на статистическое обоснование второго начала тер-



модинамики. Именно признание статистической природы этого закона привело Планка в конечном итоге к гениальному открытию — квантовой теории. Поэтому в дальнейшем он выступал последовательно в защиту атомистики, неизменно отмечая ее роль в физике и заслуги Больцмана в ее развитии:

*«В течение некоторого времени атомистической теории, казалось, угрожала серьезная опасность со стороны энергетики... Потребовался глубокий анализ и непреклонный научный оптимизм Людвиг Больцмана для того, чтобы не только примирить атомистику со вторым началом термодинамики, но даже объяснить основную идею второго начала при помощи атомистики»<sup>70</sup>.*

Не удивительно поэтому, что Планк в конце концов воспринял победу идей Больцмана как *«сам собой разумеющийся факт»*.

Значительную эволюцию претерпела и точка зрения Планка на философию махизма. Если в молодости он считал себя решительным сторонником философии Маха, то позже понял, что *«она обещала больше, чем могла дать»*.

В 1910 г., выступая с докладом «Теория физического познания Эрнста Маха», Планк подверг резкой критике философию махизма. Свой доклад он закончил так:

*«В качестве путеводной нити физического исследования принцип экономии (мышления.— Я. Г.) не приносит ни малейшей пользы, если даже трактовать его в самом широком смысле... Поэтому физик, желающий двигать вперед свою науку, должен быть реалистом, а не экономистом, т. е., изучая смену явлений, он должен руководствоваться одной целью: отыскать в них все неизменное, непреходящее, независимое от человеческих восприятий. Экономия мышления является для него при этом лишь средством, но не может служить конечной целью. Так всегда было и так будет вопреки Эрнсту Маху и его мнимо-антиметафизике»<sup>71</sup>.*

### Проблема «тепловой смерти Вселенной» и флуктуационная гипотеза Больцмана

Естественно было ожидать, что, признав статистический характер второго начала, Больцман сделает попытку подойти с этой точки зрения и к методологическим следствиям из этого закона, в частности, к старой проблеме «тепловой смерти Вселенной».

Нужно сказать, что Больцман всегда с недоверием относился к этому выводу Томсона — Клаузиуса, считая его плодом недоумения. Так, выступая в Венской Академии наук 29 мая 1886 г., он говорил по этому поводу:

*«Так как данная система тел никогда не может самостоятельно перейти в абсолютно столь же вероятное состояние, но всегда только в более вероятное состояние, то также невозможно сконструировать систему тел, которая, пройдя различные состояния, возвращалась бы в первоначальное состояние.»*

*С этим утверждением мы пришли к тому пункту, откуда обыкновенно исходят при рассмотрении второго начала термодинамики. Выставляют как аксиому положение, что из конечного числа тел невозможно сконструировать perpetuum mobile. Эту аксиому выражают уравнениями, называемыми основными уравнениями второго закона, и начинают удивляться тому, что в пред-*

<sup>70</sup> Планк М. Физические очерки. М., 1925, с. 37—38.

<sup>71</sup> Phys. Zeitschrift, 1910, Bd. 11, S. 1190.

положении, что вся Вселенная является громадной системой конечного числа тел, из этих уравнений следует, что и вся Вселенная не может быть *perpetuum mobile*, хотя это утверждение уже заключалось в предпосылке. Как бы ни были заманчивы подобные взгляды на Вселенную, как бы ни казались они побуждающими нашу пылкость, а часто и бесспорными, все же я думаю, что в этом случае мы расширяем положения, почерпнутые нами из опыта, далеко за пределы их естественных границ» [3, с. 87].

- Еще более определенно о несостоятельности проблемы «тепловой смерти Вселенной» говорил Больцман в своем докладе «О статистической механике» (1904):

*«Из этого закона (второго начала.— Я. Г.) следует, что всякая замкнутая система тел стремится к определенному конечному состоянию, для которого энтропия будет максимумом. Конечным выводом этого закона является удивительное положение, что весь мир стремится к состоянию, при котором всякие явления прекратятся; но такое заключение становится само собой понятным, если представить себе мир конечным и подчиняющимся второму закону.*

*Если же смотреть на мир как на нечто бесконечное, то возникают опять те же самые противоречия, какие получались, когда бесконечное считается только предделом»* [3, с. 95].

Больцман понимал, что статистическая трактовка второго начала превращает вывод Томсона—Клаузиуса из абсолютного утверждения в утверждение чисто вероятностное. С этих позиций Больцман и сделал попытку показать несостоятельность проблемы «тепловой смерти Вселенной».

Хотя в период работы над статистическим обоснованием второго начала Больцман еще, по-видимому, не имел определенных идей относительно применения найденной им концепции ко Вселенной, тем не менее в отличие от основоположников второго начала он весьма осторожно относится к такой экстраполяции:

*«Признанное... отнесение второго начала к области теории вероятностей меняет в обязанность крайнюю осторожность, в применении его ко всему мирозданию, как ни достоверно то, что законы теории вероятностей оправдываются при каждом опыте в лаборатории»* [86, Bd. II, S. 121].

Свои идеи относительно проблемы «тепловой смерти Вселенной» Больцман начал развивать во второй половине 90-х годов в работах, опубликованных в связи с дискуссией об *H*-теореме. Эти соображения изложены в цитированных выше работах «О некоторых вопросах теории газов» и «Об исследовании Цермело «О механическом объяснении необратимых процессов». Точка зрения Больцмана сводилась к следующему:

*«Тот факт, что во всех практических применениях термодинамики справедлив второй закон, т. е. энтропия возрастает, обязан комбинированному действию двух эффектов. Прежде всего, если энтропия в некоторый момент времени меньше ее равновесного значения, то вероятность того, что она будет уменьшаться, чрезвычайно мала.*

*Во-вторых, наше наблюдение всегда происходит так, что, начав с заданной ситуации, мы наблюдаем дальнейшее развитие, однако для нас невозможно начать с заданной ситуации и наблюдать в предшествующие моменты времени. Тот факт, что мы можем делать одно и не можем делать другого, связан с тем, что у нас имеется память о прошлом и мы можем, следовательно, знать то, что происходило в предшествующие моменты времени, но не то, что произойдет в дальнейшем. В этом смысле психологически необратимость второго начала термодинамики весьма обоснованна...*

Мы предполагаем, что вся Вселенная находится и всегда находилась в тепловом равновесии. Вероятность того, что одна (и лишь одна) часть Вселенной находится в некотором состоянии, будет тем меньше, чем больше удалено это состояние от состояния теплового равновесия, однако эта вероятность будет тем больше, чем больше сама Вселенная. Если предположить, что Вселенная достаточно велика, то вероятность нахождения ее относительно малой части в любом заданном состоянии (удаленном, однако, от состояния теплового равновесия) может быть сколь угодно велика.

Мы можем получить большую вероятность также и того, что, хотя вся Вселенная находится в тепловом равновесии, наш мир настолько удален от теплового равновесия, что невозможно даже вообразить чудовищно малую вероятность такого состояния. Однако разве можем мы представить себе, с другой стороны, сколь малую часть Вселенной занимает этот мир?

Если же Вселенная достаточно велика, то вероятность того, что ее столь малая часть, как наш мир, находится в существующем состоянии, оказывается уже отнюдь не малой.

Если бы это предположение было правильным, все постепенно возвращалось бы к тепловому равновесию; однако, так как вся Вселенная настолько велика, то возможно когда-либо в будущем какой-нибудь другой мир столь же отклонится от равновесия, как это имеет место сейчас в нашем мире. Тогда упомянутая выше *H*-кривая изображала бы то, что происходит во Вселенной. Максимумы кривой соответствовали бы мирам, в которых существовали бы видимые движения и жизнь» [3, с. 92].

Таким образом, точка зрения Больцмана свелась к тому, что окружающая нас часть Вселенной находится в состоянии гигантской флуктуации, чем и вызвано необратимое течение макроскопических процессов. Изложенные соображения Больцмана получили название флуктуационной гипотезы.

Раньше Вселенная, согласно Больцману, находилась в процессе отклонения от равновесного состояния и поэтому все макропроцессы в ней протекали с уменьшением энтропии. В настоящее время та часть Вселенной, в которой находится наша планета Земля, переживает период затухания этой флуктуации, т. е. период возвращения к равновесному состоянию. Следовательно, все наблюдения во Вселенной совместимы с представлением о развитии Вселенной в целом из некоторого возможного, хотя термодинамически или статистически неправдоподобного состояния, удаленного в далекое прошлое. Вот как Больцман представляет себе развитие Вселенной с точки зрения флуктуационной гипотезы:

«Можно представить себе Вселенную как механическую систему, состоящую из громадного числа составных частей, и с громадной продолжительностью существования, так что размеры нашей системы неподвижных звезд ничтожны по сравнению с протяженностью Вселенной, и времена, которые мы называем эрами, ничтожны по сравнению с длительностью ее существования. Тогда во Вселенной, которая в общем везде находится в тепловом равновесии, т. е. мертва, то тут, то там должны существовать сравнительно небольшие области протяженности звездного пространства (назовем их единичными мирами), которые в течение сравнительно короткого времени эры значительно отклоняются от теплового равновесия, причем одинаково часты такие, в которых вероятность состояния увеличивается, и такие, в которых она уменьшается. Следовательно, для Вселенной оба направления времени неразличимы, так же как в пространстве не существует ни верха, ни низа. Но так же, как в определенной точке земной поверхности направление к центру Земли определяется, как направление кнззу, живое существо, находящееся в определенной фазе времени такого единичного мира, будет определять направление времени к менее вероятным состояниям иначе, чем противоположное направление (пер-

вое — как прошлое, начало, второе — как будущее, конец), и в соответствии с таким наименованием для него небольшие, изолированные от Вселенной, области «сначала» будут всегда находиться в маловероятном состоянии. Этот метод кажется мне единственным методом, при котором можно представить себе второе начало, тепловую смерть каждого единичного мира, без одностороннего изменения всей Вселенной от определенного начала к заключительному конечному состоянию...

То, что в природе переход от вероятного к маловероятному состоянию происходит не так часто, как обратный переход, можно было бы удовлетворительно объяснить, предположив, что вся окружающая нас Вселенная находится в очень маловероятном начальном состоянии, в результате которого любая система вступающих во взаимодействие тел также первоначально находится, вообще говоря, в маловероятном состоянии» [21, вып. I, с. 525—526].

Мы видим, следовательно, что Больцман подменяет проблему «тепловой смерти Вселенной» как целого гипотезой возникновения и эволюции отдельных миров, которая происходит на фоне общей тепловой смерти. Эти миры переходят из маловероятного в более вероятное состояние, вследствие чего у них возможно протекание только необратимых процессов. Одни миры погибают, другие возникают вновь. Эта смена жизни и смерти является той силой, которая спасает Вселенную в целом от гибели, противодействуя ее переходу в состояние теплового равновесия.

Больцман был убежден в правильности своих идей:

«Развитая здесь картина мира возможна... она свободна от внутренних противоречий, а также полезна тем, что открывает перед нами новые точки зрения...» [21, вып. I, с. 522].

Большая заслуга Больцмана в том, что он противопоставил выводу Томсона — Клаузиуса научно обоснованную гипотезу, низводящую этот вывод до степени вероятного утверждения. Современники Больцмана восприняли флуктуационную гипотезу как первый проблеск решения проблемы «тепловой смерти Вселенной».

Следует также отметить, что, согласно флуктуационной гипотезе, флуктуация в одной части Вселенной не исключает того, что некоторая другая ее часть будет находиться в состоянии тепловой смерти. Однако рамки астрофизических наблюдений в настоящее время столь широки, что охватывают значительные пространства Вселенной, а отдельные галактики настолько далеки друг от друга, что вполне являющиеся изолированными системами. Можно было ожидать, что по крайней мере некоторые из них должны были бы приблизиться к состоянию теплового равновесия настолько, что это не прошло бы незамеченным, но ничего подобного не обнаружено.

Возражения против флуктуационной гипотезы связаны еще с двумя моментами.

1. Она приводит к парадоксальному с точки зрения человеческого опыта выводу об отсутствии направленности времени во Вселенной. Действительно, если сопоставить изменение энтропии со временем по Клаузиусу (рис. 25) и согласно флуктуационной гипотезе (рис. 26), то мы видим кардинальные различия. В первом случае энтропия со временем монотонно возрастает, стремясь к некоторому предельному значению  $S_{\max}$ , достижение которого и бу-

дет означать наступление тепловой смерти. В соответствии с этим и время течет в направлении от прошлого к будущему. Во втором же случае мы видим, что тепловая смерть наступает лишь в ограниченной области Вселенной и что по прошествии достаточно большого промежутка времени новая флуктуация выводит эту область из равновесного состояния. Но при этом наступает парадоксальная ситуация: если справа от начального момента  $t_0$  время

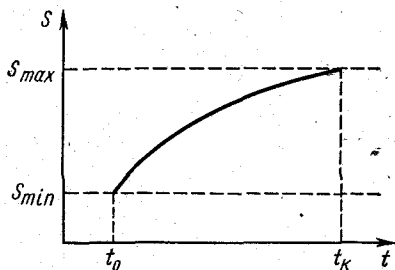


Рис. 25. Изменение энтропии со временем по Клаузиусу

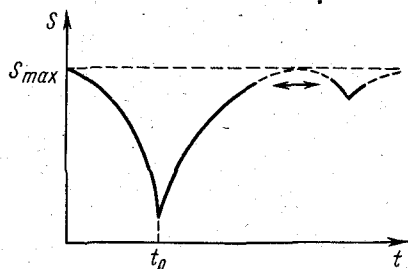


Рис. 26. Изменение энтропии со временем по Больцману

течет в положительном направлении (от прошлого к будущему), то слева от него, наоборот, в отрицательном направлении (от будущего в прошлое). Таким образом нет смысла говорить о фиксированном направлении времени во Вселенной.

2. В качестве еще одного аргумента, которому некоторые авторы придают решающее значение, против флуктуационной гипотезы выдвигается возражение: согласно расчетам, вероятность появления гигантской флуктуации ничтожно мала<sup>72</sup>. И это обстоятельство, по существу, сводит на нет всю космологическую концепцию Больцмана.

В связи с этими возражениями ряд физиков не принимают флуктуационную гипотезу. Так, Л. Ландау и Е. Лифшиц считают:

*«Нам удалось наблюдать такую колоссальную флуктуацию» только потому, что ее возникновение «является необходимым условием для существования наблюдателя (условием, делающим возможным биологическое развитие организмов)». Этот аргумент, однако, не выдерживает критики, так как неизмеримо большей вероятностью обладала бы флуктуация, скажем, в объеме одной лишь солнечной системы, приводя систему вновь к тому состоянию равновесия, из которого она произошла»<sup>73</sup>.*

Далее эти авторы указывают, что из флуктуационной гипотезы следует, что в будущем наш мир неизбежно должен будет прийти в состояние тепловой смерти,

*«так как всякая флуктуация, сколь бы велика она ни была, должна в конце концов исчезнуть, приводя систему вновь к тому состоянию равновесия, из которого она произошла».*

<sup>72</sup> Подробно см. [21, вып. II, с. 115].

<sup>73</sup> Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.—Л., 1951, с. 44.

В. Краевский, польский ученый, также считает, что флуктуационная гипотеза не соответствует данным современной науки. Отмечая, что нет единства взглядов на эту гипотезу, он говорит:

*«Мы думаем, однако, что правы те, которые считают эту гипотезу неудовлетворительной. В самом деле, с открытием все новых галактик, ни одна из которых не находится в состоянии термодинамического равновесия, размеры предполагаемой флуктуации, в которой мы оказались бы, пришлось бы все больше расширять»<sup>74</sup>.*

Однако имеются и сторонники концепции Больцмана. К последнему относится, например, известный советский физик Я. П. Терлецкий, неоднократно выступавший в печати по этому поводу. Терлецкий отмечает, что несмотря на то,

*«что флуктуационная гипотеза Больцмана далеко не совершенна и в дальнейшем может быть значительно изменена... она представляет собой пока что единственную попытку объяснить существование необратимых процессов во Вселенной, отпавляясь от концепции обратимых элементарных законов природы. В этом вся привлекательность концепции Больцмана»<sup>75</sup>.*

Терлецкий в одном из своих выступлений говорит, что флуктуационная гипотеза

*«впервые выразила языком физики идею о вечном круговороте материи во Вселенной, ранее высказанную Энгельсом во введении к «Диалектике природы» [21, вып. II, с. 114], в то время как «остальные космологические гипотезы так или иначе приводят к неизбежности качественной уничтожимости движения, т. е. к ограниченности существования во времени отдельных форм материи» [21, вып. II, с. 117].*

Считая наиболее существенным возражением против гипотезы Больцмана возражение об исчезающе малых значениях вероятности больших флуктуаций, Терлецкий говорит, что для устранения этого возражения

*«необходимо ближе проанализировать основные положения статистической физики и термодинамики систем космических масштабов».*

С точки зрения статистической механики, космические системы отличаются от обычных молекулярных систем следующими особенностями: 1) неограниченностью, 2) необходимостью учитывать собственное гравитационное поле, 3) необходимостью учитывать релятивистские эффекты кривизны пространства-времени. Неограниченность космических систем сама по себе не вносит ничего принципиально нового ни в термодинамику, ни в статистику, говорит Терлецкий, однако учет собственного гравитационного поля приводит к существенным выводам относительно характера эволюции Вселенной и ее модели. Сделав определенные допущения относительно потенциала сил тяготения, так чтобы было обеспечено существование термодинамического равновесия в неограниченных системах, Терлецкий рассчитал относительную флуктуацию объе-

<sup>74</sup> Краевский В. Борьба Мариана Смолуховского за научную атомистику.— Вопросы философии, 1958, № 4.

<sup>75</sup> Терлецкий Я. П. Динамические и статистические законы физики. М., 1950, с. 82.

ма и энтропии и пришел к выводу, что для достаточно больших масс вещества возможны сколь угодно большие флуктуации.

«Последнее следствие,— говорит Терлецкий,— можно рассматривать как оправдание флуктуационной гипотезы Больцмана, отбрасывающее обычное возражение о малой вероятности гигантских флуктуаций. Можно полагать, что Вселенная более похожа на систему, находящуюся вблизи критической точки, чем на идеальный газ<sup>76</sup>.

Если принять модель неограниченной Вселенной с законом тяготения, обеспечивающим существование термодинамического равновесия, то процесс круговорота материи можно представлять в виде гигантских флуктуаций сжатия и последующего разрежения. В периоды сжатия должны возникать конденсированные состояния в виде звезд и планет, а в периоды разрежений, когда звезды и планеты разбегутся на достаточные расстояния, неизбежен статистический распад конденсированных систем и превращение их в газовую более или менее однородную систему. Особенно важно в этой модели то, что большие флуктуации возможны только в достаточно больших объемах, в то время как в малых, но все же макроскопических объемах, большие флуктуации исключены» [21, вып. II, с. 119—120].

Указанную концепцию Терлецкий развивал в последние годы в ряде своих выступлений на космогонических<sup>77</sup> и космологических конференциях [21, вып. II, с. 114—121].

Защитники флуктуационной гипотезы исходят из предположения безусловной применимости законов термодинамики и статистической механики к Вселенной. При этом, по их мнению, вывод о наступлении тепловой смерти был получен только потому, что второе начало в классической формулировке Томсона и Клаузиуса было возведено в ранг абсолютного закона и статистическая природа этого закона игнорировалась. Поэтому некоторые ученые, пытаясь опровергнуть тепловую смерть Вселенной и не будучи удовлетворены гипотезой Больцмана, исходят из иных позиций. Они полагают, что именно вследствие статистической природы второго начала оно неприменимо к бесконечным системам, в том числе и к Вселенной.

Указанную точку зрения проводят, в частности, советские ученые К. Станюкович и И. Плоткин, используя методы математической теории множеств.

Плоткин в ряде своих работ начиная с 1950 г.<sup>78</sup> показал необоснованность переноса на бесконечную Вселенную таких термодинамических понятий, как энтропия, равновесное состояние и др. В свете этих работ законы термодинамики и статистики неприменимы для всей бесконечной Вселенной, и поэтому постановка проблемы «тепловой смерти Вселенной» вообще теряет свой смысл. Естественно, теряет смысл и флуктуационная гипотеза.

<sup>76</sup> Расчеты вероятности флуктуаций проводились для идеального газа.

<sup>77</sup> См.: Терлецкий Я. П. Проблемы статистической физики и термодинамики гравитирующих систем.— Труды шестого совещания по вопросам космогонии. М., 1959, с. 214—218.

<sup>78</sup> См.: Плоткин И. ЖЭТФ, 1950, 20, вып. II; Плоткин И. О флуктуационной гипотезе Больцмана.— Вопросы философии, 1950, № 4; Плоткин И. Некоторые замечания о законе возрастания энтропии.— Труды шестого совещания по вопросам космогонии, 1959, с. 228—240.

К. Станюкович указывает на эффективность применения к проблеме «тепловой смерти Вселенной» методов математической теории множеств и при нескольких иных предпосылках приходит к тем же выводам, что и Плоткин (Станюкович, правда, указывает, что он несколько раньше Плоткина пришел к мысли использовать теорию множеств для решения проблемы тепловой смерти<sup>79</sup>). Он приходит к выводу:

*«Несмотря на возрастание энтропии каждой конечной подобласти Вселенной, в целом Вселенная составлена из счетного множества частиц различных классов, всегда неравновесна и никогда не может прийти в состояние равновесия»<sup>80</sup>.*

Как флуктуационная гипотеза, так и другие рассмотренные здесь попытки доказательства несостоятельности проблемы «тепловой смерти Вселенной» в своей основе материалистичны. Они исходят из принципа неуничтожимости и несотворимости материи.

Наряду с этими попытками имеются и такие, авторы которых исходят из возможности во Вселенной процессов непрерывного рождения материи, процессов, противостоящих стремлению Вселенной к равновесному состоянию. Так, например, один из представителей этого направления, английский ученый Н. Бонди, рассматривая Вселенную как изолированную систему, подчиняющуюся законам термодинамики, говорит о «непрерывном творении материи». Аналогичные идеи высказывают Хойл и другие ученые<sup>81</sup>.

Подобного рода гипотезы могут быть приняты «лишь в том смысле, что существует какая-то скрытая полевая форма материи, непрерывно превращающаяся в известные нам формы материи. Однако если мы примем последнюю гипотезу, то невозможно будет распространить картину непрерывно расширяющейся и пополняющейся новым веществом Вселенной на неограниченный промежуток времени вплоть до ее полного исчезновения» [21, вып. II, с. 117].

С точки зрения диалектического материализма, гипотезы, основанные на признании непрерывного творения материи, не могут быть признаны удовлетворительными.

Существуют и другие попытки решения проблемы, принципиально отличающиеся от рассмотренных выше.

Рассмотренные выше попытки решения проблемы «тепловой смерти Вселенной», так же как и более ранние, основанные на представлении феноменологической термодинамики, показывают, что эта проблема оказалась не такой простой, как думали некоторые физики и философы. Простая ссылка на то, что она заведомо ложна, поскольку противоречила учению диалектического материализма о развитии Вселенной, не решала возникшие здесь физические и методологические трудности.

<sup>79</sup> См.: Станюкович К. К вопросу о так называемой тепловой смерти Вселенной.— Вопросы философии, 1962, № 3, с. 137.

<sup>80</sup> К вопросу о термодинамике Вселенной.— Труды шестого совещания по вопросам космогонии, с. 219—225.

<sup>81</sup> См. там же, с. 265.



## Динамические и статистические закономерности

Великое открытие Больцмана — доказательство статистической природы второго начала термодинамики — оказало большое влияние не только на развитие термодинамики, но и многих разделов физики, а также философии. Это открытие представило старые проблемы в новом свете и выдвинуло ряд принципиально важных философских и методологических вопросов, от правильного решения которых во многом зависело дальнейшее развитие физической науки. В частности, отметим следующее.

1. Открытие статистической природы второго начала термодинамики явилось вместе с тем открытием нового типа закономерности — статистического закона.

2. В связи с этим возникла важная философская и методологическая проблема о соотношении между динамическими и статистическими закономерностями.

3. Открытие Больцмана привело к постановке проблемы статистического детерминизма.

4. Наконец, нового подхода требовала проблема необходимости и роль философской категории времени в этой проблеме. Возникла важная как в общезначимом, так и философском плане, проблема направления времени.

Естественно, что дальнейшее развитие статистической концепции породило еще целый ряд проблем, в частности одну из важнейших — проблему обоснования термодинамических закономерностей в рамках статистической теории. Некоторые из этих проблем будут рассмотрены в дальнейшем.

В целом же следует отметить, что все эти проблемы оказались в тесной взаимосвязи между собой и должны были рассматриваться как единое целое. Они обогатили новым содержанием не только физику и математику, но и привели к постановке ряда новых философских проблем.

В связи со сказанным выше необходимо отметить следующее. Если подойти к открытию статистических закономерностей со строго исторической точки зрения, то следует вспомнить, что еще в XVII—XVIII вв. при разработке начал теории вероятностей математики, по сути дела, уже владели элементарными представлениями о статистических закономерностях. К таким математикам относятся Паскаль, Я. и Д. Бернулли, Лаплас, Эйлер и др. Любопытно отметить, что все они занимались и механическими проблемами, но никто из них не видел точек соприкосновения между механикой и теорией вероятностей. И хотя к середине XIX в. теория вероятностей уже была достаточно развита и с ее помощью решились некоторые задачи, тем не менее до работ Больцмана возникавшие в ней проблемы не выходили за рамки математических и к физике не имели никакого отношения. Тот факт, что статистические закономерности являются новым типом закономерностей, по сути дела, был нащупан Максвеллом и Клаузиусом

и полностью определен после статистической интерпретации второго начала термодинамики.

До исследований Больцмана физике был известен только один тип закономерностей — динамические закономерности, составлявшие фундамент причинно-следственных связей в их механическом толковании. Существование этого типа закономерностей было понятно в результате развития не только классической механики, но и такой фундаментальной теории, как теория электромагнитного поля Максвелла. Законы движения Ньютона, обобщившие и уточнившие грубые, качественные положения механики периода античности и средневековья, дали возможность вычислять скорости и положения движущихся тел в пространстве в любой заданный момент времени. Иначе говоря, законы динамики дали в руки ученых способ предсказывать с большой степенью точности поведение механических систем в будущем. Естественно, что это обстоятельство не могло не сказаться и на философском мышлении естествоиспытателей, которые уверовали в абсолютную универсальность динамических законов.

На этой почве, как известно, и возникло понятие механической причинности и ее обобщение в дальнейшем — понятие динамической закономерности. Лаплас был первым ученым, обобщившим возможности динамики Ньютона в общий философский «принцип механической причинности».

К концу XVIII в. математическая сторона механики была разработана весьма фундаментально. Исходя из основных дифференциальных уравнений движения, записанных на основе законов Ньютона, зная действующие на данную систему силы и начальные значения координат и скоростей тел, образующих эту систему, можно было однозначно определить траекторию движения в любой наперед заданный момент времени. Это обстоятельство, распространенное Лапласом на Вселенную в предположении, что она состоит из тел, движение которых подчинено законам Ньютона, привело его к следующему заключению:

*«Ум, которому были бы известны для какого-либо данного момента все силы, одушевляющие природу, и относительное положение всех ее составных частей, если бы вдобавок он оказался достаточно обширным, чтобы подчинить эти данные анализу, обнял бы в одной формуле движения величайших тел Вселенной наравне с движениями мельчайших атомов: не осталось бы ничего, что было бы для него недостоверным, и будущее, так же как и прошедшее, предстало бы перед его взором...»*

*Ум человеческий в совершенстве, которое он сумел придавать астрономии, дает нам представление о слабом наброске того разума... Все усилия духа в поисках истины постоянно стремятся приблизить его к разуму, о котором мы только что упоминали, но от которого он остается всегда бесконечно далеким»<sup>82</sup>.*

Таким образом, для лапласовского «сверхсущества» ничего во Вселенной не было неожиданного, поскольку для него было бы все заранее предопределено как в будущем, так и в прошлом.

<sup>82</sup> Лаплас П. Опыт философии теории вероятностей. М., 1908, с. 9—10.

Такая точка зрения получила наименование лапласовского (или механического) детерминизма. В более широком плане, если отвлечься от конкретизации механического движения системы, будущее поведение которой определяется заданием начальных условий, мы приходим на этой основе к динамической закономерности: *при заданных внешних воздействиях начальное состояние однозначно предопределяет будущее поведение системы.*

То, что динамическими закономерностями не исчерпываются все виды причинной связи в физике, стало ясно после открытия Больцмана. Если на ранней ступени развития молекулярно-кинетической теории использование статистики представлялось лишь средством, которое ученые вынуждены были привлекать в силу ограниченности человеческих возможностей, то в связи с исследованиями Больцмана эта точка зрения на роль вероятностных представлений в физике оказалась несостоятельной. Действительно, поскольку в этот период механический детерминизм представлялся единственным видом причинной связи, то предполагалось, что если бы было возможно проследить за траекторией каждой молекулы, то будущее состояние молекулярной системы можно было бы определить, не прибегая к методам теории вероятностей. Считалось также возможным сведение статистических закономерностей к динамическим (вспомним многочисленные попытки сведения второго начала термодинамики к общим динамическим принципам). Нужно сказать, что одна из причин достаточно длительной живучести этой точки зрения заключалась в том, что сами статистические закономерности были впервые получены на основе динамических уравнений механики. В связи с этим обстоятельством долгое время было распространено мнение, что законы классической механики являются первичными законами, в то время как статистические закономерности, описывающие поведение большого ансамбля частиц, являются производными от механических законов. Тем самым искажалось действительное положение вещей — соотношение между динамическими и статистическими закономерностями.

Став на такую точку зрения в соответствии с лапласовским детерминизмом, мы заключаем, что любое последующее событие предопределено предшествующим событием, в то время как случайное событие появляется за счет недостаточности нашего знания начальных условий и поэтому не имеет объективного характера. Подобные взгляды встречаются и в настоящее время среди позитивистов всех толков и направлений, хотя для большинства физиков и философов взаимоотношение между двумя видами закономерностей вполне очевидно. Есть, правда, и другая точка зрения, согласно которой статистические законы более фундаментальны, чем динамические. Эта точка зрения получила распространение в связи с развитием квантовой механики.

Точка зрения диалектического материализма заключается в

том, что признание динамической закономерности основной, первичной формой закономерностей природы, к которой в конечном итоге можно свести все другие виды закономерностей, в том числе и статистическую закономерность, несостоятельно.

Действительное же взаимоотношение указанных двух видов закономерностей таково. *Динамические и статистические закономерности неотделимы друг от друга и не сводятся одна к другой. Динамические закономерности отражают те случаи причинной связи, когда основную роль в поведении данной системы играют начальные условия, а статистические закономерности — те случаи причинной связи, которые в своих основных чертах обусловлены массовым характером явлений или процессов.* Особенность статистической закономерности в том, что здесь уже индивидуальные свойства отдельных ингредиентов оттесняются как бы на задний план. Следовательно, случайная закономерность отражает объективно существующие связи большой совокупности случайных событий. В связи с этим следует отметить, что утверждение некоторых позитивистов относительно того, что с открытием статистических закономерностей в природе всеобщий принцип причинности потерпел крах, неверно. Напротив, этот принцип получил новое развитие и обогатился новым содержанием.

### Необратимость и время

Проблема необратимости как в термодинамическом, так и в статистическом аспектах связана с общефилософскими и методологическими проблемами, в частности с проблемой времени. Надо сказать, что эта проблема в различных своих проявлениях интересовала философов еще с античных времен. Много позже она привлекла к себе внимание и физиков, которые вполне естественно связали ее с проблемой необратимости. Один из важнейших вопросов, относящихся к проблеме времени, — это вопрос о том, почему время имеет только одно определенное направление. Его решение имеет непосредственное отношение к термодинамике и статистической физике.

Следует подчеркнуть, что в рассматриваемой проблеме, так же как и в других кардинальных философских проблемах, точки зрения динамического материализма и позитивизма кардинально различны.

Диалектический материализм исходит из необходимости комплексного рассмотрения всей проблемы времени. С этой точки зрения проблема направленности времени есть лишь один из аспектов общей проблемы. В этом плане рассматривается и причина как проявление объективно существующих связей в природе, а причина и следствие — как определенные звенья в общей цепи развития материи. Таким образом, вопрос о направленности времени связывается как с общим принципом причинности, так и со всем ходом развития материи. Напротив, позитивизм в этом вопросе игнорирует идею развития материи в целом и

решает проблему направленности времени на пути развития статистических концепций Л. Больцмана. В качестве примера можно сослаться на исследование немецкого позитивиста Г. Рейхенбаха [50].

Одним из основных стимулов, побудивших физиков серьезно заняться проблемой времени, явилась теория относительности. До этого она была уделом философов. После публикации основополагающих работ А. Эйнштейна появился поток исследований физиков, математиков и астрономов, и проблема времени предстала в совершенно новом аспекте. Что же касается непосредственно вопроса о направленности времени, то со времени Больцмана попытка его решения связывается со статистическими закономерностями термодинамики. Именно великого австрийского теоретика и следует считать автором так называемой статистической концепции времени. В развитой им флуктуационной гипотезе, призванной спасти мир от тепловой смерти, впервые одностороннее течение времени объяснялось результатом перехода мира из менее вероятного в более вероятное состояние. Таким образом, согласно Больцману, макроскопическое время имеет существенно статистический характер. Но, как было показано выше, уже дискуссии с Лошмидтом и Цермело показали наличие значительных трудностей в концепции Больцмана и необходимость более детального рассмотрения связей между динамическими и статистическими закономерностями. От этого зависел ответ на вопрос: достаточно ли статистической интерпретации принципа возрастания энтропии для объяснения одностороннего хода времени?

Действительно указанные дискуссии выявили вполне реальные сомнения: элементарные молекулярные процессы, подчиняющиеся законам классической механики и в совокупности проявляющие себя в виде термодинамических процессов, противоречат общей тенденции перехода системы из менее вероятного в более вероятное состояние. Таким образом, статистическая концепция одностороннего течения времени имела бы успех только в случае решения указанного противоречия. Во всяком случае, концепция Больцмана не могла быть основой решения проблемы времени с позиций диалектического материализма не только вследствие одностороннего подхода, но и из-за игнорирования ее связей с другими родственными проблемами физики и философии. Как уже указывалось, попытка расширения и модернизации статистической концепции времени была предпринята позитивистами, точнее неопозитивистами, философского течения, одно время весьма модного среди западных естествоиспытателей. В частности, Рейхенбах утверждает, что односторонний ход времени нельзя непосредственно вывести из элементарных процессов, так как время — чисто макроскопическое явление. Оно в каждый момент порождается из атомного хаоса в виде статистического соотношения. Поэтому говорить об определенном направлении времени можно только для отдельных отрезков кривой полной энтропии, а то направление, в котором протекает большинство термодина-

мических процессов в изолированных системах, и есть направленные положительные процессы времени.

Утверждения позитивистов подвергались критике не только с точки зрения диалектического материализма, но и учеными, стоящими на стихийно материалистических позициях. Так, например, английский ученый-космолог Дж. Уитроу [57] весьма критически отнесся к теории Рейхенбаха. При этом Уитроу исходил из всех данных современной науки, не только физики, но и космологии, астрофизики и др. Он связал эту проблему с пространством, Вселенной и человеком. Он прямо говорит, что вопрос о направленности времени нельзя объяснить только на основе статистических концепций<sup>83</sup>.

## ГЛАВА XII. ОТКРЫТИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ БРОУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ. ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ БОЛЬЦМАНА

### § 32. Открытие броуновского движения. Исследования Эйнштейна

#### Ранние исследования броуновского движения

В 1827 г. известный английский ботаник Р. Броун, которого знаменитый немецкий естествоиспытатель А. Гумбольдт назвал «беспорным главой ботаников», опробовал изобретенный в это время новый ахроматический объектив, наблюдая взвесь цветочной пыльцы в воде. Во время одного из наблюдений он обнаружил удивившее его явление, о котором писал так:

*«При работе с частицами или зернами необычайно малой величины, размером от одной четырехтысячной до одной пятитысячной доли дюйма в длину... погруженных в воду, я наблюдал многие из них в явном движении... Эти движения были таковы, что после многих повторных наблюдений я убедился в том, что они возникают не от потоков жидкости и не от постоянного испарения, а принадлежат самим частицам»* [5, с. 5].

Броун подметил также и характерную черту открытого им явления — частицы двигались непрерывно, описывая самые причудливые траектории. Движение частичек носило ярко выраженный хаотический характер. Так было положено начало исследованию броуновского движения — явления, сыгравшего исключительно важную роль в обосновании молекулярно-кинетической теории и статистических концепций в термодинамике.

Свое открытие Броун, который весьма ревностно относился к своим научным достижениям, показал некоторым близким к нему людям, в том числе и молодому Ч. Дарвину. Последний много лет спустя в «Автобиографии» писал по этому поводу:

<sup>83</sup> См.: Свиридонов Н. Проблема обоснования необратимости времени в физике [21, вып. XVII].

*«Однажды, во время посещения Броуна, последний предложил мне посмотреть в микроскоп и описать то, что я увижу. Я сделал это, и теперь я думаю, что это было поразительное движение протоплазмы в какой-то растительной клетке. Но тогда я спросил его, что же такое я видел, и он ответил мне: «Это мой маленький секрет!»<sup>84</sup>.*

Дарвин добавляет к этому рассказу:

*«Полагаю, что он боялся, как бы я не украл у него это открытие».*

Естественно, что в ту пору ни Броун, ни Дарвин не догадывались об истинной природе наблюдавшегося ими явления.

Вначале для объяснения броуновского движения предположили, что частички двигались за счет присущей им жизненной силы, поскольку они были органического происхождения. Этой точки зрения придерживался и сам Броун. В то время учение виталистов о жизненной силе было весьма распространено, и поэтому такое объяснение казалось правдоподобным. Однако вскоре от этого предположения пришлось отказаться, так как мельчайшие частички неорганического происхождения двигались не менее интенсивно, чем органические.

Вскоре явление броуновского движения привлекло к себе внимание многих ученых, стремившихся раскрыть его природу. Уже первые исследователи подметили некоторые специфические его черты. Так, например, было показано, что броуновское движение универсально, поскольку наблюдалось решительно у всех веществ, взвешенных в распыленном состоянии в жидкости.

*«Наиболее важный момент,— писал Гуи,— это общность явления: тысячи частиц были исследованы, и во всех случаях не наблюдалось ни одной частицы, не обладавшей известным движением» [5, с. 6].*

Броуновское движение оказалось независимым от внешних обстоятельств. Это было проверено соответствующими экспериментами. Интенсивность движения частичек не зависела ни от каких внешних факторов. Исключение составляла температура: с ее увеличением интенсивность движения броуновских частичек заметно возрастала. В свете господствовавших концепций в физике первой половины XIX в. броуновское движение было необъяснимо. Поэтому в этот период интерес к нему не был еще достаточно велик. Этот интерес заметно повысился во второй половине века, когда был предложен ряд гипотез для его объяснения. В. Реньо в 1858 г. высказал предположение, что движение частичек обусловлено неравномерным нагреванием жидкости падающим на нее светом. Другие ученые предполагали, что это движение возникает в результате неравномерного нагрева жидкости и появления в ней разности температур. К началу 70-х годов от всех подобных гипотез пришлось отказаться, так как к этому времени достаточно убедительно было показано, что это движение не обусловлено никакими внешними факторами — посторонними силами или потоками жидкости. Уже в 1863 г. О. Винер высказал предположе-

<sup>84</sup> Дарвин Ч. Автобиография. М., 1957, с. 114.

ние, что причиной броуновского движения может быть только скрытое движение внутри самой жидкости.

В ясной форме предположение о том, что броуновское движение вызывается движением молекул жидкости, было высказано независимо друг от друга Карбонеллем (1874) и Рамсеем (1876). В 1877 г. к такому же выводу пришел и Дельсо, следующим образом объяснивший причину броуновского движения:

*«В случае большой поверхности (частицы) молекулярные удары, являющиеся причиной давления, не производят никакого действия на взвешенное тело, так как в общем они совершенно равномерно толкают тело со всех сторон. Если же поверхность тела так мала, что неправильности толчков уже не могут уравновеситься, то мы будем иметь дело с давлениями, меняющимися от точки к точке. Тогда закон больших чисел уже не приводит к выравниванию давлений и их равнодействующая уже не будет равна нулю; она будет все время меняться как по величине, так и по направлению» [5, с. 7].*

Для того чтобы такое объяснение броуновского движения было убедительным, необходимо было доказать совпадение наблюдаемых отклонений броуновских частичек и их скоростей с вычисленными отклонениями и скоростями на основе представленной молекулярно-кинетической теории. Тогда можно было считать доказанной не только причину явления, но и то, что оно является наглядным подтверждением основных положений молекулярно-кинетической теории.

Следует отметить, что некоторые количественные закономерности броуновского движения были подмечены еще Ф. Эксером в 1867 г., установившим, что интенсивность его возрастает с уменьшением размера частичек.

Позже, в 1888 г., М. Гуи нашел, что интенсивность движения частичек обратно пропорциональна вязкости жидкости и прямо пропорциональна ее температуре. В 1900 г. Ф. Эксер попытался дать аналитический расчет скорости движения броуновской частички, исходя из допущения, что ее кинетическая энергия равна кинетической энергии молекулы газа. Однако полученные результаты не совпали с наблюдаемыми скоростями.

Мы видим, следовательно, что к началу XX в. для большинства физиков природа броуновского движения не представляла загадки. Задача теперь состояла в разработке количественной теории явления на основе молекулярно-кинетических представлений.

### **Исследования Эйнштейна по теории броуновского движения. Опыты Сведберга и Перрена.**

Первая количественная теория броуновского движения появилась в 1905 г. Ее автором был А. Эйнштейн, опубликовавший классическую работу «О движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц, требуемом молекулярно-кинетической теорией теплоты» [5, с. 13]. Эта работа была опубликована вместе с двумя другими основополагающими исследованиями великого физика (по квантовой теории света и теории относительности) в



т. 17 «Анналов физики» за 1905 г. Об этом томе М. Борн сказал, что это одна

*«из самых замечательных книг во всей научной литературе. Она содержит три статьи Эйнштейна, каждая из которых имеет дело с различным предметом и каждая является сегодня признанным шедевром, началом новой области физики»* [4, с. 172].

Идеи, изложенные в указанной работе, являются логическим продолжением исследования Эйнштейна «Кинетическая теория теплового равновесия и второго начала термодинамики» (1902), о которой речь будет впереди.

Уже само наименование работы, посвященной броуновскому движению, говорит о цели ее автора.

*«В этой работе,— писал Эйнштейн,— должно быть показано, что, согласно молекулярно-кинетической теории теплоты, взвешенные в жидкости тела микроскопических размеров вследствие молекулярного теплового движения должны совершать движения такой величины, что они легко могут быть обнаружены под микроскопом. Возможно, что рассматриваемые здесь движения тождественны с так называемым «броуновским молекулярным движением»* [62, с. 34].

Далее он продолжает:

*«Если рассматриваемое здесь движение вместе с ожидаемыми закономерностями действительно будет наблюдаться, то классическая термодинамика уже для микроскопически различных областей не может считаться вполне действительной, и тогда возможно точное определение истинных атомных размеров. Если же, наоборот, предсказание этого движения не выполнится, то это будет веским аргументом против молекулярно-кинетического представления о теплоте»* [5, с. 13—14].

Эйнштейн получает два важных результата, которые в конечном итоге открывали возможность экспериментальной проверки молекулярно-кинетической теории теплоты. Он нашел связь между коэффициентом диффузии «малых взвешенных шаров», размером частицы и постоянной Авогадро. Полученная им формула имеет вид

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi DP},$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $N_A$  — постоянная Авогадро,  $T$  — абсолютная температура,  $D$  — коэффициент диффузии,  $P$  — радиус частицы.

Предполагая независимость движения каждой частицы (аналогично молекулам газа), Эйнштейн показывает, что распределение частоты повторения данного изменения за произвольный промежуток времени таково же, как и распределение случайных ошибок. Для среднего квадратичного смещения частицы вдоль оси  $x$  Эйнштейн получил выражение

$$\lambda_x = \sqrt{2Dt}.$$

Исключив из этих двух формул коэффициент диффузии  $D$ , он находит связь между  $\lambda_x$  и  $P$ . Следовательно, определив первую

<sup>85</sup> См.: Zeitschrift für Elektrochemie. 1906, Bd. 12, SS. 853, 910.

величину, можно без труда вычислить и вторую. Работа Эйнштейна открывала совершенно новые возможности в количественной проверке молекулярно-кинетической теории. Если бы удалось показать, что вычисленная на основе формулы Эйнштейна постоянная Авогадро совпадает по своему значению с найденным ранее, то был бы решающий довод как в пользу молекулярно-кинетической теории, так и в пользу развитой теории броуновского движения.

Не удивительно поэтому, что Эйнштейн в конце своего исследования восклицает:

*«Если бы какому-либо исследователю удалось вскоре разрешить поднятые здесь важные для теории теплоты вопросы!»* [29, с. 27].

По-видимому, отсутствием экспериментальной проверки выводов Эйнштейна в это время можно объяснить тот факт, что Больцман не придавал работе Эйнштейна должного значения. А ведь она могла иметь большое значение для поддержки его идей и особенно в защите молекулярно-кинетической теории от нападок «энергетиков» и махистов.

В 1906 г. появляется в печати новое исследование Эйнштейна «К теории броуновского движения» [5, с. 28], в которой не только уточнены выводы предыдущего исследования, но получены также и новые результаты.

Одновременно с этой работой Эйнштейн опубликовал исследование, в котором дается определение размеров молекул и постоянной Авогадро [5, с. 43].

Небольшая заметка «Теоретические замечания о броуновском движении» была опубликована в 1907 г. в связи с появившейся в 1906 г. статьей шведского физика Т. Сведберга «О собственном движении частиц в коллоидных растворах»<sup>85</sup>, где были сделаны первые попытки экспериментального доказательства теории Эйнштейна.

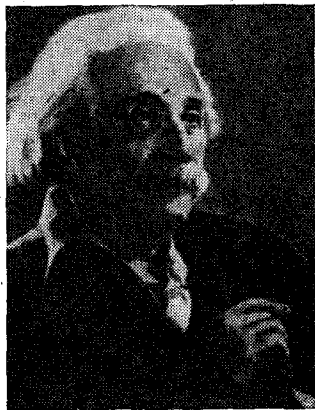
---

*Эйнштейн Альберт*  
(1879—1955)

Немецкий физик. Родился в Ульме (Германия). Образование получил в Цюрихском политехникуме. В 1902—1909 гг. эксперт патентного бюро в Берне. С 1909 по 1911 г. профессор Цюрихского университета. С 1914 по 1933 г. живет и работает в Берлине, занимая пост директора физического института и профессора университета.

В 1933 г. эмигрировал в США и поселился в Принстоне, где состоял членом Института высших исследований. Лауреат Нобелевской премии по физике 1921 г.

В истории термодинамики и статистической физики остался как автор фундаментальных работ по теории броуновского движения, статистическому обоснованию термодинамики и квантовой статистики.



В 1909 г. появляется «Элементарная теория броуновского движения» [5, с. 70], где дается упрощенное изложение полученных Эйнштейном результатов.

Все исследования Эйнштейна по теории броуновского движения открывали большие возможности для доказательства реального существования атомов и молекул, указывая экспериментаторам путь достижения этой цели.

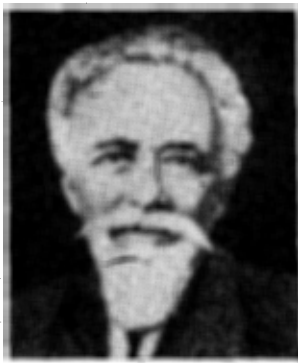
*«Эти исследования Эйнштейна больше, чем все другие работы, убеждают физиков в реальности атомов и молекул, в справедливости кинетической теории теплоты и в фундаментальной роли вероятности в законах природы» [4, с. 175].*

Как уже указывалось, первые попытки проверки эйнштейновской теории броуновского движения были сделаны Сведбергом в 1906 г. Эта работа была еще далеко не совершенна, и ее результаты нельзя было еще считать доказательными.

Подтверждение эйнштейновской формулы в части зависимости смещения броуновской частички от вязкости жидкости было дано в 1908 г. Зеддигом, который сравнивал при различных температурах смещения частичек в предположении, что они одинаковой величины. Такие же попытки были сделаны и другими физиками. (Анри, Командоном и др.).

Однако полное подтверждение теории Эйнштейна, а вместе с тем и молекулярно-кинетической теории является заслугой выдающегося французского физика Ж. Перрена и его сотрудников и учеников — Н. Бьеррума, Шодезега и Дабровского. Замечательные исследования этих ученых, начатые еще в 1906 г. и продолжавшиеся несколько лет, убедили даже самых непримиримых противников кинетической теории, заставив поверить их в реальность атомов и молекул.

В том, что атомы и молекулы реально существуют, а не яв-



*Перрен Жан Батист*  
(1870—1942)

Французский физик. Родился в Лилле. Образование получил в Парижской Нормальной школе. С 1910 г. профессор Парижского университета (Сорбонны). Лауреат Нобелевской премии по физике за 1926 г.

Его борьба против идеалистических концепций в физике, уверенность в реальности атомов и молекул привели к постановке экспериментов, сыгравших решающее значение в судьбе молекулярно-кинетической теории и вообще всей физической атомистики в целом. Именно эти классические эксперименты оставили имя Перрена в истории статистической физики.

ляются лишь удобной гипотезой для объяснения физических явлений, сам Перрен не сомневался.

*«Кинетическая теория газов несомненно возбуждает в нас глубокое удивление,— писал он.— Если мы еще не вполне убеждены в ее справедливости, то потому только, что при ее создании было допущено много гипотез. Однако уверенность окрепнет, если мы сумеем различными путями найти одни и те же значения для различных величин, с которыми встречаемся в учении о молекулах»* [43, с. 92].

В теории Эйнштейна Перрен увидел один из таких путей:

*«Если, на самом деле, молекулярное движение является причиной броуновского движения, если это явление оказывается как бы некоторым посредником, который связывает нас с миром молекул, то должны существовать способы, которые позволили бы нам к ним подойти вплотную»* [43, с. 99].

Тщательно анализируя законы молекулярно-кинетической теории как в применении их к газам, так и к разбавленным растворам, Перрен пришел к заключению, что эти законы справедливы как для молекул, так и для броуновских частичек, которые можно рассматривать как очень большие молекулы. Естественно поэтому возникала мысль, сформулированная Перреном в следующей форме:

*«Но нельзя ли в таком случае предположить, что нет никакого предела приложимости этих законов в отношении величины того комплекса атомов, который мы исследуем? Нельзя ли предположить, что частицы, уже доступные зрению, все еще следуют этим законам; так что частичка, находящаяся в броуновском движении, может быть предметом таких же расчетов, как и молекула газа, например, в отношении действия ударов на стенку, останавливающую ее? Одним словом, нельзя ли приложить газовые законы к эмульсиям, состоящим из видимых уже зернышек?»*

В этом направлении я искал какою-нибудь решающего опыта *experimentum crucis*, который мог бы дать прочную экспериментальную базу либо для нападок на кинетическую теорию, либо для ее защиты до конца» [43, с. 100].

Экспериментум *crucis* Перрена заключался в опытном изучении распределения частичек специально приготовленной эмульсии. При этом он рассуждал следующим образом: если распределение частичек эмульсии действительно подчиняется газовым законам, то их вертикальное распределение должно подчиняться тому же закону, что и молекулы воздуха в поле земного тяготения, т. е. барометрической формуле.

Серия таких экспериментов и была проведена. Прежде всего для этой цели необходимо было приготовить нужную эмульсию. Трудность заключалась в том, что зернышки эмульсии, подобно молекулам газа, должны были иметь одинаковый размер. После ряда неудач Перрен приготовил необходимого эмульсию из гуммигута — смолистого вещества, получаемого из млечного сока некоторых деревьев, и из мастики — одной из разновидностей смол.

Получив необходимую эмульсию, Перрен и его сотрудники приступили к проведению опытов, которые заключались в следующем: капелька эмульсии помещалась в плоскую кюветку глубиной 0,1 мм, плотно закрывающуюся покровным стеклом.

Распределение частичек эмульсии наблюдалось через специальный микроскоп, у которого объектив при большом увеличении имел малую глубину поля зрения. Этим достигалась возможность наблюдения частичек в разных слоях эмульсии толщиной до 1 мкм. Располагая микроскоп горизонтально, а кюветку вертикально, можно было наблюдать распределение частичек по высоте (рис. 27, а).

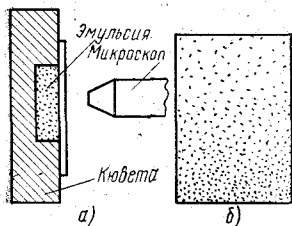


Рис. 27. Опыт Перрена

Визуальные наблюдения и фотоснимки показали, что распределение частичек по вертикали в точности соответствует распределению частичек воздуха (рис. 27, б).

*«Так или иначе,— заключил из этих опытов Перрен,— всегда можно констатировать, что распределение зерен, сначала как будто однородное (что происходит вследствие стряхивания препарата при его установке), перестает быть таковым, что нижние слои делаются все богаче и богаче зернышками и, наконец, устанавливается стационарный режим, при котором концентрация убывает с высотой» [43, с. 111].*

Следующим этапом этих исследований явилась количественная проверка молекулярных констант (в частности, числа Авогадро), полученных из наблюдений над частичками эмульсии и вычисленных на основе молекулярно-кинетической теории. Для этой цели необходимо было определить изменение частичек по вертикали. Это достигалось непосредственным подсчетом их на двух различных уровнях. Много пришлось преодолеть экспериментальных трудностей, прежде чем были получены надежные результаты. Достаточно сказать, что пришлось пересчитать в общей сложности 13 000 зернышек различных размеров и на различных уровнях. Эти наблюдения проводились в кюветке глубиной 100 мкм. При этом изменялись условия опытов, брались частички то из гуммигута, то из мастики, изменялись в широких пределах размеры частичек.

Серия измерений была проделана Перреном и Бьеррумом с частичками гуммигута, взвешенными в глицерине с добавкой 12 % воды. С. Дабровским был проведен ряд наблюдений с частичками мастики. Применяв барометрическую формулу к результатам наблюдений, Перрен нашел, что значение постоянной Авогадро заключено в пределах между  $6,5 \cdot 10^{23}$  и  $7,2 \cdot 10^{23}$ , это практически совпадало с ее значением, полученным другими методами ( $6 \cdot 10^{23}$ ). Перрен писал позже, что он

*«испытал сильное волнение, когда после первых попыток... получил те же числа, к которым кинетическая теория приходила совершенно другим путем» [43, с. 115].*

После этого уже *«не оставалось никакого сомнения в причинах броуновского движения»* и Перрен имел теперь полное право заявить, что *«становится весьма трудным отрицать объективную реальность молекул»* [43, с. 116].

В 1908 г. были опубликованы результаты опытов Перрена и его сотрудников, посвященных всесторонней проверке теории

Эйнштейна. Они также полностью подтвердили все его теоретические выводы.

Итоги своим исследованиям в области экспериментального подтверждения молекулярно-кинетической теории Перрен подвел в монографии «Атомы», первое издание которой вышло в 1912 г.<sup>86</sup> Здесь наряду с рассмотренными исследованиями были опубликованы также и результаты экспериментальной проверки других новейших в то время теорий, основанных на атомно-молекулярной теории (теория флуктуаций Смолуховского, квантовая теория Планка, электронная теория Дж. Томсона — Лоренца). Найденные опытным путем значения молекулярных констант и в этих случаях прекрасно совпадали со значениями, найденными ранее из наблюдений над броуновским движением частичек. Перрен писал в своей книге:

*«Нельзя не удивляться, видя, как согласуются между собой результаты исследований столь различных явлений. Если мы вспомним, что одна и та же величина получается в результате варьирования условий и явлений, к которым прилагаются эти методы, мы приходим к заключению, что реальность молекул имеет вероятность, весьма близкую к достоверности»* [43, с. 226].

Итак, говорит в заключение Перрен,

*«атомная теория торжествует. Многочисленные ее противники признают себя побежденными и один за другим отрекаются от того недоверия, которое представлялось им долгие годы законным и, без сомнения, было полезно для науки»* [43, с. 227].

Среди побежденных оказался и Оствальд, вынужденный признать, что теория броуновского движения и ее опытное подтверждение настолько убедительно свидетельствуют в пользу реального существования атомов, что не признавать это значило бы идти против очевидных фактов.

### § 33. Исследования М. Смолуховского

#### Развитие идей Больцмана в работах Смолуховского. Теория флуктуаций

Явление броуновского движения блестяще подтвердило атомно-молекулярную теорию — фундамент статистической теории Больцмана. Теперь можно было смело идти по проторенному им пути, развивать дальше его идеи. Больцман только наметил контуры статистической теории. Необходимо было всесторонне обосновать эту плодотворную теорию, найти ей убедительное обоснование. Этой проблеме посвятил всю свою научную деятельность выдающийся польский физик Мариан Смолуховский. Его исследования привели к созданию совершенно новой физической теории — статистической теории броуновского движения, значение которой в последующие годы вышло далеко за рамки термодинамических проблем.

Ученик таких крупных физиков, как В. Томсон и Д. Стефан, слушавший лекции Больцмана, работавший в лабораториях

<sup>86</sup> См.: Perrin T. Les atomes. Paris, 1912.

таких экспериментаторов, как А. Кундт и Э. Варбург, Смолуховский сочетал способности теоретика и технику сложного физического эксперимента. Это позволило ему еще в 1897 г., работая в Берлине у Варбурга, подробно исследовать открытое последним совместно с Кундтом явление температурного скачка между разогретым газом и стенкой сосуда. Существование подобного скачка следовало из молекулярно-кинетической теории газов. Поэтому его открытие и обоснование в духе этой теории уже тогда убедили Смолуховского в реальности атомов и молекул. Эту свою убежденность он пронес через всю свою научную деятельность.

В начале 900-х годов Смолуховский, внимательно изучив Больцмановскую трактовку необратимых процессов и проникнувшись уверенностью в важности для термодинамики статистических концепций, поставил перед собой задачу найти экспериментальное подтверждение этих новых идей. Это было тем более важно, что, живя в это время в Вене и находясь, таким образом, в гуще споров между Больцманом и махистами и «энергетиками», он должен был найти решающий аргумент для поддержки своей теории.

В каких же фактах и явлениях должна подтвердиться статистическая трактовка второго начала термодинамики? Где можно ожидать отклонений от обычных процессов, протекающих с возрастанием энтропии? И Смолуховский нашел ответы на эти вопросы: там, где исследователь будет иметь дело с небольшим числом молекул, там и должно наблюдаться заметное отклонение от наиболее вероятного состояния.

*«Оба метода, — писал он позже по этому поводу, имея в виду феноменологическую термодинамику и молекулярно-кинетическую теорию, — не давали бы в своих рассуждениях противоречия, если бы действительное состояние тела*



Смолуховский Мариан  
(1872—1917)

Польский физик. Родился в Фордербюле (Австрия). Образование получил в Венском университете, который окончил в 1894 г. До 1898 г. работает в ведущих физических лабораториях Парижа, Глазго и Берлина, а затем переезжает во Львов, где с 1900 г. занимает должность профессора теоретической физики местного университета. С 1913 г. профессор экспериментальной физики и ректор Краковского университета.

В истории термодинамики и статистической физики остался как автор классических исследований по теории броуновского движения, в которых получила дальнейшее развитие и обоснование статистическая теория Больцмана.

всегда совпадало с наиболее вероятным состоянием, а именно если бы число молекул, заключенных в наименьшем доступном физическому наблюдению элементе вещества, было бесконечно велико. Обычно ввиду огромности этого числа молекулярно-кинетический метод дает результат, соответствующий результату термодинамического метода, по крайней мере в практически осуществимых опытах.

Однако представляется интересной проблемой расчет именно тех мгновенных случайных отклонений, которых надо ожидать согласно кинетической теории, от среднего, наиболее вероятного состояния, соответствующего термодинамике; а также рассмотрение вопроса, могут ли они в некоторых случаях проявиться в опыте. Теоретическое значение этого предмета тем более существенно, что такие явления дали бы возможность выполнить *experimentum crucis*, окончательно решающий спор между термодинамикой и кинетикой» [5, с. 320].

Мгновенные случайные отклонения от равновесного состояния Смолуховский назвал ф л у к т у а ц и я м и. Он понял, что исследование этих флуктуаций открывает широкие возможности в деле обоснования статистических теорий в термодинамике. Если молекулярно-кинетическая трактовка термодинамических закономерностей верна, рассуждал Смолуховский, то вследствие хаотического движения молекул их число в заданном объеме должно все время изменяться, отклоняясь от некоторого среднего значения. Это обстоятельство должно привести к флуктуациям плотности, что, в свою очередь, должно быть связано с определенными физическими явлениями.

В 80-х годах русский физик А. И. Надеждин, исследуя критическое состояние вещества, обнаружил сильное рассеяние света в жидкости вблизи критической точки, причина которого долгое время оставалась загадочной. Это явление, получившее наименование критической опалесценции, было объяснено Смолуховским на основе теории флуктуации в 1907 г. Он вывел соотношение между интенсивностью рассеянного света и физическими характеристиками жидкости (показателем преломления и сжимаемостью). В полученную формулу вошла также и постоянная Авогадро. Таким образом, открывалась возможность проверки формулы Смолуховского, а вместе с ней и теории флуктуаций. Эта проверка вскоре была проведена в Лейденской криогенной лаборатории Каммерлинг-Оннесом и Кеезомом, которые получили для постоянной Авогадро значение  $7,5 \cdot 10^{23}$ , что находилось в хорошем согласии с результатами Перрена. Это было первым значительным успехом теории Смолуховского.

Вскоре Смолуховский объяснил и другое явление — происхождение голубого цвета неба. По этому вопросу существовали различные точки зрения. Так, Тиндаль считал, что причиной голубого цвета неба является рассеяние коротковолновой части солнечного излучения мельчайшими частицами тумана, пыли или дыма, которые всегда имеются в атмосфере. Выдающийся английский физик Рэлей предполагал, что оптическая неоднородность атмосферы обусловлена отдельными молекулами воздуха. В действительности же, как показал Смолуховский, причиной голубого цвета неба являются флуктуации плотности воздуха. Свое предположение он подтвердил опытным путем: при пропускании сквозь тщательно



профильтрованный в трубе воздух мощного светового потока он наблюдал на фоне зачерненной поверхности трубы голубоватую окраску воздуха.

Указанные исследования явились достаточно убедительной поддержкой теории флуктуаций. Между тем находились скептики, которые полагали, что объяснение Смолуховским некоторых явлений нельзя считать убедительным аргументом в пользу его теории. Подобного рода возражения не удивительны, если вспомнить, что первое десятилетие текущего столетия проходило в упорной борьбе против «венских властителей дум» Маха и Оствальда за признание атомистики. Вскоре, однако, теория флуктуаций получила новую решающую поддержку в экспериментальных исследованиях Сведберга.

Выше уже говорилось, что еще в 1906—1907 гг. шведский физик сделал попытку экспериментально обосновать теорию броуновского движения, разработанную Эйнштейном. В 1910—1911 гг. он нашел новую возможность вернуться к экспериментальной проверке молекулярно-кинетической теории.

Свои опыты Сведберг провел с коллоидными растворами золота, ртути и некоторых других веществ. Он готовил из указанных веществ коллоидные растворы такой степени разбавления, чтобы можно было считать движения коллоидных частичек независимыми друг от друга. В этом случае совокупность частичек можно было уподобить молекулам идеального газа. Как было показано голландским физико-химиком Вант-Гоффом, закономерности поведения коллоидных частичек могут быть описаны в принципе законами идеального газа.

Для своих наблюдений Сведберг использовал незадолго до этого изобретенный ультрамикроскоп, который он снабдил специальным окуляром с сеткой. С помощью этой сетки можно было следить за распределением частиц по отдельным клеточкам, находящимся в поле зрения экспериментатора. При этом число частиц, появлявшихся в поле зрения с наибольшей частотой, считалось соответствующим равновесному состоянию. Сведберг подсчитывал относительную частоту появления в поле зрения числа частиц, отличающегося от равновесного. Наблюдения производились с очень тонким слоем эмульсии (до 2 мкм), с тем чтобы движение частичек можно было бы считать в одной плоскости. При этом поле зрения можно было уменьшать диафрагмой настолько, чтобы охватывалось только то число частичек, которое удобно для счета. Оно автоматически освещалось мгновенными вспышками света, следующими друг за другом через равные промежутки времени.

В одном из своих опытов Сведберг произвел 518 наблюдений коллоидного раствора золота, освещаемого 39 раз в минуту, и получил последовательность 518 однозначных чисел, выражающих число наблюдаемых частиц. Обработав эти данные, Смолуховский получил полное согласие со своими теоретическими выводами. Хотя такой результат и ожидался в соответствии с теоретически-

ми расчетами, но тем не менее он казался настолько поразительным, что Смолуховский не мог удержаться от восклицания: «*Сколько же мудрости заключается в по видимости совершенно нерегулярной последовательности чисел*».

Сведберг провел очень большое количество подобных экспериментов, сопоставляя полученные результаты с теорией флуктуаций. Во всех случаях он находил полное согласие эксперимента и теории. Это дало основание шведскому экспериментатору считать доказанной как теорию флуктуаций, так и реальность атомов и молекул. Свою книгу, вышедшую в один год с книгой Перрена, он так и озаглавил «*Существование молекул*»<sup>87</sup>.

Следует отметить, что опыты Сведберга были повторены русским физиком Б. Ильиным, который наблюдал флуктуации частичек гуммигута в сильно разбавленном коллоидном растворе. Эти опыты были известны и Смолуховскому, который ссылался на них [5, с. 325].

В 1914 г. Смолуховский опубликовал классическую работу «*Молекулярная статистика эмульсий и ее связь с броуновским движением*» [5, с. 226], где уже не довольствуется решением задачи о распределении отклонений от нормального состояния. Теперь он ставит перед собой более сложную задачу:

*«Исследовать изменяемость во времени наблюдаемой величины» или: «Какова вероятность того, что по прошествии некоторого определенного промежутка времени первоначальное значение параметра испытает заданное изменение?»* [5, с. 227].

Постановкой этой задачи Смолуховский впервые в статистической теории молекулярных процессов поставил задачу о вероятностном последствии.

*«Из задач этого рода,— писал Смолуховский,— до сих пор вообще только единственный пример исследован исчерпывающе как экспериментально, так и теоретически; это броуновское молекулярное движение»* [5, 227].

Однако это простейший случай, так как здесь частицы свободны от действия внешних сил. Что касается сформулированной задачи, то она значительно сложнее, так как изменение флуктуаций во времени прежде всего зависит от интенсивности броуновского движения, которое, в свою очередь, определяется рядом факторов, например вязкостью жидкости.

Введя в качестве меры скорости изменения флуктуаций величину среднего квадрата изменения числа частиц за единицу времени, Смолуховский вычислил вероятность того, что за некоторый промежуток времени число частиц в данном объеме возрастет на определенное число.

Обработав данные опытов Сведберга, Смолуховский получил хорошее совпадение с результатами своих вычислений.

Позже теория Смолуховского была вновь экспериментально проверена А. Вестгреном, который усовершенствовал методику

<sup>87</sup> См.: Svedberg Th. Die Existenz der Moleküle. Experimentelle Studien. Leipzig, 1912.

счета частиц, применявшуюся Сведбергом. Проведя две серии экспериментов, он нашел хорошее совпадение наблюдаемых и вычисленных по формулам Смолуховского отклонений.

Дальнейшее развитие идеи Смолуховского относительно изменения флуктуаций во времени получают в его работе «Молекулярно-теоретические исследования по вопросу об обращении термодинамически необратимых процессов и о возврате аномальных состояний» [5, с. 273] (1915). Здесь вводится понятие о времени возврата молекулярной системы и определяется критерий необратимости молекулярных процессов.

*«Главными возражениями против молекулярной кинетики,— пишет в этой работе Смолуховский,— со стороны догматической термодинамики явились, как известно, лозмидтовское возражение об обращении и возражение Пуанкаре о возврате; оба они сводятся к тому, что термодинамическая необратимость никоим образом не может быть объяснена с помощью механики неконсервативных молекулярных систем. Неоднократно пытались, следуя за идеями Больцмана, смягчить эти возражения более или менее ясными общими соображениями из теории вероятностей. Представляется, однако, более последовательным ясно заявить, что в силу молекулярной кинетики все процессы принципиально обратимы, и исследовать, почему тем не менее в известных случаях появляется кажущаяся необратимость»* [5, с. 273].

Явление броуновского движения и исследование коллоидных растворов позволяют понять существо дела, говорит Смолуховский.

Выше мы видели, что когда Цермело выдвинул свое возражение против больцмановской молекулярно-кинетической трактовки второго начала, основанное на теореме Пуанкаре, то Больцман, отвечая на это возражение, вычислил период цикла Пуанкаре — Цермело и показал, что это время столь велико, что вероятность возврата молекулярной системы в прежнее состояние практически равна нулю. На основании этого Больцман был уверен в том, что в повседневной жизни не могут наблюдаться такие молекулярные процессы, которые протекали бы вопреки второму началу термодинамики. С такой точкой зрения Смолуховский не соглашается:

*«После того как мы смогли изучить целый ряд явлений так называемых молекулярных флуктуаций, в которых «антиэнтропийное» поведение может непосредственно наблюдаться, представляется желательным найти критерий, с помощью которого можно определить, находится ли данное явление в области применения закона энтропии»* [5, с. 277].

Больцмановский способ вычисления цикла Пуанкаре — Цермело в качестве основы для такого критерия не подходит, так как он относится не к микросостоянию, а к ненаблюдаемому макросостоянию. Кроме того, не определено достаточно четко понятие о падении двух состояний, а именно от этого зависит продолжительность цикла. Смолуховский предлагает критерий для определения понятия совпадения двух состояний.

Этот критерий удобен тем, что он относится к экспериментально наблюдаемому состоянию. Если этот критерий уточнить и строго обосновать, что ранее не было сделано, и ввести понятия

среднего времени возврата данного состояния и средней продолжительности данного состояния, то им можно воспользоваться для конкретных вычислений. Для этих двух понятий Смолуховский вывел соответствующие формулы, которые проверил, вновь используя результаты экспериментов Сведберга. На основании своих расчетов он пришел к следующему выводу:

*«Точно сформулированные в предшествующих разделах понятия времени возврата дают подлинные критерии для границ применимости закона энтропии. Представляется ли нам какой-либо (зависящий от одного параметра) процесс обратимым или необратимым, а это ведь и является основным пунктом всего вопроса, зависит не от рода процесса, а только от начального состояния и от продолжительности наблюдения. Причем все может быть выражено простым правилом: процесс представляется нам, если рассматриваемое состояние обладает длительным (кратким) обратимым (необратимым) временем возврата (или временем ожидания) по сравнению с продолжительностью наблюдения. Если наша система выходит из рассматриваемого состояния как из начального и мы спрашиваем, можно ли ожидать его автоматического возвращения за имеющееся в нашем распоряжении время, то мерой для этого является среднее время возврата. Если же мы начальное состояние оставим неопределенным (соответственно термодинамическому равновесию) и захотим узнать, когда само собою наступит определенное, быть может, термодинамически аномальное, состояние, то это мы сможем определить по длительности вероятного времени ожидания» [5, с. 303—304].*

С рассмотренных позиций Смолуховский подошел к вычислению цикла Пуанкаре — Цермело, применив понятие о среднем времени возврата. Он нашел, что

*«для случаев подобного рода область действительности термодинамических методов может быть точно установлена» [5, с. 307].*

Работа польского физика явилась значительным шагом вперед в разработке статистической концепции необратимых процессов. Здесь получили развитие и обоснование идеи Больцмана о статистическом характере второго начала термодинамики и о роли молекулярно-кинетической теории в обосновании этого закона.

### **Исследования Смолуховского по теории броуновского движения и границы применения второго начала термодинамики**

Одновременно с разработкой теории флуктуаций Смолуховский занимался и теорией броуновского движения, интерес к которому у него возник еще в 1900 г. в связи с опытами Ф. Экснера.

Выше отмечалось, что предпринятый этим физиком расчет скорости движения броуновской частички оказался неточным. В отличие от других ученых, увидевших в этом факте лишний повод для нападок на молекулярно-кинетическую теорию, Смолуховский был уверен, что дело здесь не в том, что молекулы реально не существуют, а в самой методике расчета. Размышляя над противоречивыми результатами расчета Экснера, он нашел причину ошибки. Оказалось, что Экснер неверно подсчитывал скорость частички: частичка испытывает множество ударов, и поэтому направление ее движения изменяется настолько часто, что следить за ее действительным движением невозможно. Каждый раз можно наблюдать только равнодействующую очень большого числа перемещений,

и поэтому скорость ее будет значительно превышать наблюдаемую на опыте.

Одна из первых работ Смолуховского по теории броуновского движения появилась в 1906 г. и называлась «К кинетической теории броуновского молекулярного движения и суспензий» [29, с. 133]. Опубликованные в этом исследовании результаты Смолуховский получил значительно раньше, но медлил с их опубликованием, хотя и считал их «с тех пор веским аргументом в пользу кинетической природы этого явления». Не последнюю роль в затяжке публикации играла и та обстановка, которая сложилась вокруг молекулярно-кинетической теории в связи с походом на нее Оствальда и Маха. Об этом упоминает и сам Смолуховский в одном из своих выступлений, где, характеризуя мировоззрение «энергетиков» и общее положение в физике начала XX века, говорил:

*«Я помню, как я сам долгое время колебался и медлил с опубликованием моих работ по кинетической теории».*

Смолуховский получил те же результаты, что и Эйнштейн, хотя он и считал, что его метод

*«непосредственное и проще, и поэтому может показаться более убедительным, чем метод Эйнштейна».*

В последующих своих работах, посвященных теоретической разработке броуновского движения, Смолуховский большое внимание уделяет анализу опытов Перрена и Сведберга, особенно последнего, считая эти опыты бесспорным подтверждением правильности молекулярно-кинетической трактовки необратимых процессов. Результаты опытов Сведберга, как мы видели, он широко использовал для проверки своей теории флуктуаций.

Говоря об опытах Перрена, Смолуховский отмечает, что они дают особенно наглядный и убедительный пример неудовлетворительности феноменологической термодинамики, поскольку здесь наблюдатель непосредственно видит отклонения от второго начала в обычной классической его формулировке: частицы, находящиеся у дна кюветки, постоянно сами по себе поднимаются вверх, нарушая тем самым равновесное распределение.

В одном из своих докладов, прочитанных 12 марта 1913 г. во Львове, под названием «Современное состояние атомистической теории» Смолуховский говорил:

*«В повседневной жизни мы никогда не наблюдаем явлений, протекающих в противоречии с термодинамическими законами; в частности, камни могут падать только на дно пруда и никогда сами по себе не могут подниматься вверх. Если бы это вдруг случилось, то безусловный сторонник термодинамики должен был бы считать это чудом. Однако в опытах Перрена это чудо совершается под микроскопом, мы видим, как частицы гуммигута опускаются на дно, сами собой опять поднимаются, снова опускаются и так пребывают в постоянном движении. Опыт решает в пользу атомистики там, где она существенно противоречит термодинамике...»*

*Мы можем уже сейчас с достаточным основанием рассматривать броунов-*

ское движение как очевидное доказательство нашей молекулярно-кинетической гипотезы»<sup>88</sup>.

В свете своих исследований броуновского движения и теории флуктуации у Смолуховского сложилась вполне определенная система взглядов на второе начало термодинамики, которую он развил и обосновал в трёх итоговых докладах, прочитанных в 1912, 1913 и 1916 гг. на физических съездах в Мюнстере и Геттингене.

Первый из этих докладов, о котором уже упоминалось, назывался «Доступные наблюдению молекулярные явления, противоречащие обычной термодинамике». Характерно начало доклада, отражающее тот сдвиг взглядов, который произошёл среди многих физиков к 1912 г. в оценке ими молекулярно-кинетической теории:

*«Название моего доклада звучит несколько революционно, и я действительно думаю, что лет десять тому назад было бы большим риском отзывать здесь с таким неуважением о традиционном понимании термодинамики. Однако в настоящее время, во-первых, мы уже не относимся с таким почтением к догмам в физике и, во-вторых, произошел огромный сдвиг в оценке значения кинетической атомистики и термодинамики»* [5, с. 166].

Говоря о значении броуновского движения для обоснования законов термодинамики, Смолуховский отмечает:

*«То новое, с чем мы здесь встречаемся и что находится в противоречии с обычными установившимися понятиями, заключается лишь, собственно, в том, что здесь впервые серьезно принимается во внимание максвелловский закон распределения скоростей и вообще представление о теплоте как о процессе движения; в то время как раньше все это рассматривали обычно как своего рода поэтические сравнения»* [5, с. 166—167].

Флуктуационные явления, продолжает Смолуховский, разрешают длительную борьбу между кинетической теорией и феноменологической термодинамикой, решая ее в пользу первой.

Рассматривая такие физические явления (критическая опалесценция, природа голубого цвета неба и др.), которые обусловлены флуктуациями плотности, Смолуховский отмечает, что флуктуации

*«вовсе не являются плодом досужей фантазии спекулятивных теоретиков, а что мы имеем перед собой физически реальные явления, имеющие для микрофизики основное значение, но во многих случаях играющие роль также и в области обычной макрофизики»* [5, с. 192].

Реальность флуктуаций говорит о том, что второе начало в его классической формулировке Клаузиуса или В. Томсона не может быть принято безоговорочно и необходимо различать формулировки этого закона в области феноменологических явлений и в области микромира.

Если с формулировкой Клаузиуса дело обстояло более или менее благополучно, то относительно формулировки Томсона («вечный двигатель второго рода невозможен») возникли дебаты. Некоторые физики, такие, как Липпман, Сведберг, Оствальд,

<sup>88</sup> Smoluchowski M. Wybór pism filozoficznych. Warszawa, 1956, S. 257.

полагали, что флуктуационные явления позволяют, по крайней мере принципиально, поставить вопрос об осуществлении вечного двигателя второго рода. Казалось, что максвелловская идея о «демонах», сортирующих молекулы по скоростям, находит теоретическое обоснование в броуновском движении. В своё время еще Гуи высказал мысль, что если бы удалось каким-либо способом упорядочить броуновское движение, то это открыло бы возможность получения даровой энергии. Если французский физик высказал эту мысль как гипотетическое предположение, то Оствальд в 1906 г. прямо говорит о возможности опровержения второго начала:

*«Представляется нам, что «демоны» Максвелла, которых в молекулярной области можно было бы считать безвредными, здесь, в конечной области видимых явлений, имеют открытое поле для экспериментального опровержения второго начала»*<sup>89</sup>.

Были даже предложены конкретные схемы осуществления вечного двигателя второго рода, большинство которых основывалось на том или ином варианте максвелловских «демонов».

Что касается Смолуховского, то если у него раньше и были какие-либо сомнения на этот счет, то в докладе он уже определенно заявил, что построить любым путем вечный двигатель второго рода невозможно, причем не потому, что его осуществление связано с непреодолимыми техническими трудностями, а в силу принципиальных обстоятельств. Он рассмотрел несколько мыслимых вариантов вечного двигателя второго рода и показал, что ни один из них, а также и любой другой, не будет в действительности вечным двигателем, потому что наличие флуктуаций будет нарушать его работу. Так, в тех схемах, где сортировка молекул происходит с помощью клапанного устройства, он не будет работать, потому что молекулярные флуктуации нарушают равновесное состояние клапана. Полезный эффект здесь может быть лишь чисто случайным явлением, поскольку клапан, сам состоящий из молекул и имеющий микроскопически малые размеры, будет только флуктуировать вместо того, чтобы открываться в одну сторону. Чем меньше клапан, тем больше будут эти флуктуации и, следовательно, он будет только непрерывно колебаться.

Таким образом, говорит Смолуховский, нет никаких оснований считать неверной томсоновскую формулировку второго начала. Если мы претендуем на универсальное значение законов термодинамики, то феноменологическая формулировка нуждается «в смягчении». Можно, например, второе начало сформулировать в таком виде: *«Нельзя осуществить никакого автоматического приспособления, которое продолжительное время производило бы полезную работу за счет теплоты более низкой температуры»* [5, с. 197].

В 1913 г. Смолуховский в Геттингене выступил с докладом «Границы применимости второго начала теории теплоты». [5, с. 199], где развил свои идеи относительно молекулярно-кинетической трактовки второго начала. Здесь он опять подчеркивает, что фено-

<sup>89</sup> Zeitschrift f. Phys. Chem., 1906, Bd. 57, S. 383.

менологическая трактовка и формулировка этого закона находятся в противоречии с кинетической теорией, требующей принципиальной обратимости микропроцессов. Теория флуктуаций показывает, что

*«абсолютное значение законов термодинамики опровергается опытом и точка зрения догматической термодинамики становится несостоятельной»* [5, с. 200].

Не признавая абсолютного значения утверждения Клаузиуса о возрастании энтропии, Смолуховский, естественно, не мог и признавать вывода о тепловой смерти Вселенной. О несостоятельности этого следствия из законов термодинамики он говорил неоднократно. Так, в упоминавшемся выше докладе «Современное состояние атомистической теории» он по этому вопросу писал:

*«Клаузиус утверждал, основываясь на эмпирической термодинамике, что энтропия Вселенной непрерывно возрастает, что, следовательно, Вселенная должна со временем перейти в стадию омертвления, в пресловутый Wärmemethod, в котором вся потенциальная энергия превратится в теплоту и все разности температур выравняются. Кинетическая теория, напротив, утверждает, что после стадии омертвления опять придет новая жизнь, так как все состояния в вечном круговороте со временем возвращаются»<sup>90</sup>.*

С этой точки зрения Смолуховский не только приемлет флуктуационную гипотезу Больцмана, но и пытается ее развить дальше. Любая молекулярная система, говорит он, с течением времени сколь угодно близко подходит к любому кинематически возможному микросостоянию, а из этого следует теорема Пуанкаре и равновероятность всех микросостояний, рассматриваемых за очень большой промежуток времени.

Для макросостояния картина будет иной: макронаблюдателю будет казаться, что два состояния одинаковы, если только в мельчайших областях, которые еще можно физически различить, находится одинаковое число молекул независимо от их индивидуальности. Поэтому в течение цикла Пуанкаре — Цермело наблюдаемые макросостояния приблизительно повторяются вообще большое число раз, но частота повторения их неодинакова: чаще будут наблюдаться состояния, близкие к термодинамическому равновесию. Однако с течением времени могут происходить произвольно большие отклонения от этого состояния, которым будут соответствовать аномально малые значения энтропии, причем в течение одного цикла Пуанкаре — Цермело каждое такое состояние одинаково часто проходит как через стадию возрастания, так и через стадию убывания энтропии. Опыты Сведберга наглядно подтверждают эту точку зрения. Следовательно, заключает Смолуховский,

*«статистическая механика приводит в общем к результату, что энтропия может как возрастать, так и убывать, т. е. теплота сама собой может переходить от более холодного тела к более нагретому — может быть, даже всю солнечную теплоту следует рассматривать лишь как само собой появившееся скопление теплоты внутри системы, находящейся в состоянии равновесия»* [29, с. 203].

*«Почему же второе начало хорошо выполняется в пределах нашего опы-*

<sup>90</sup> Smoluchowski M. Wybór pism filozoficznych, S. 308.



та? — спрашивает Смолуховский. — Здесь дело в том, — отвечает он, — что мы как раз случайно находимся в очень аномальной фазе очередного флуктуационного отклонения, благодаря чему у нас создается впечатление полной необратимости. Но это свойственно только людям и то только потому, что они сами случайно имеют размеры, много большие, чем размеры молекул. Если бы люди имели размеры порядка микромира и при этом еще обладали разумом, то они не смогли бы открыть второе начало» [5, с. 203].

Но, разделяя точку зрения Больцмана на роль флуктуационной гипотезы как «спасительницу» Вселенной от тепловой смерти, Смолуховский не считал ее единственно возможным вариантом «спасения» Вселенной. «Другая возможность, — говорил он, — состоит, как известно, в явлениях радиоактивных преобразований». Развитые в докладах Смолуховского идеи относительно пределов применимости второго начала термодинамики в настоящее время являются общепринятыми. После его исследований полностью выяснилось соотношение между термодинамической необратимостью и молекулярно-кинетической обратимостью. Стало ясно, что феноменологическая термодинамика и молекулярно-кинетическая теория являются двумя аспектами описания одних и тех же тепловых явлений.

В 1915 г. Смолуховский опубликовал работу «Броуновское молекулярное движение под действием внешних сил и его связь с обобщенным уравнением диффузии» [5, с. 319]. Он отмечает, что математическая сторона вопроса о поведении броуновской частицы под действием внешних сил интересна и важна:

*«Эта задача представляет прежде всего теоретический интерес, так как здесь... можно математически точно проследить постепенный переход от стадии беспорядочного броуновского движения к области, где вступают в силу понятие макроскопической физики и необратимости»* [5, с. 319—320].

Здесь следует напомнить о классических работах по статистике коллоидов Сведберга и Вестгрена, убедительно показавших, что поведение «малых» флуктуаций плотности в среднем находится в хорошем согласии с макроскопическим законом диффузии, который явился хорошей экспериментальной основой теоретических работ Смолуховского. Вот ход рассуждений Смолуховского: пусть имеется множество одинаковых частиц, совершающих броуновское движение, на которые действует некоторая сила  $f(x)$ . Обозначим через  $\omega(x_0, x, t)$  ту часть частиц, которая ко времени  $t$  попадет в интервал  $(x, x+dx)$ , где  $x=x_0$  в момент времени  $t_0$ . Функция  $\omega$ , как показал Смолуховский, удовлетворяет следующему интегральному уравнению:

$$\omega(x_0, x, t) = \int \omega(x_0, \alpha, \nu) \omega(\alpha, x, t - \nu) d\alpha.$$

В конечном итоге задачу можно свести к интегрированию дифференциального уравнения

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} - \beta \frac{\partial}{\partial x} [\omega f(x)],$$

которое есть не что иное, как уравнение диффузии вещества под действием некоторой внешней силы. В этом нет ничего удивительного, говорит Смолуховский, поскольку процесс диффузии, по су-

ществу, и складывается из броуновского движения отдельных молекул вещества.

Дальнейшее развитие эти идеи получили в работе Г. Уленбека и Л. Орнштейна «Теория броуновского движения». Дело в том, что Смолуховский рассматривал движение каждой броуновской частицы независимо от других частиц, а их распределение в момент  $t$  выражал через распределение в предшествующий более ранний момент  $t_0$ . Таким образом, броуновское движение фактически рассматривалось как марковский процесс по отношению к одним пространственным координатам. Такой подход являлся приближенным, поскольку для цепи Маркова вероятность состояния системы в некоторый момент  $t$  полностью определяется вероятностью состояния в момент  $t_0$ . Это и было учтено Уленбеком и Орнштейном. Таким образом, можно утверждать, что уже в первых работах по теории броуновского движения Эйнштейном и Смолуховским, по сути дела, использовалось представление о цепи Маркова. Следует также отметить, что Смолуховский впервые ввел в научный обиход и термин (вероятностное последствие) (1914), который часто применялся в дальнейшем. Все, что было сделано замечательным польским физиком в статистической теории броуновского движения, полностью оправдывает слова Эйнштейна, сказавшего, что «Смолуховский — один из самых пронзительных современных теоретиков».

### § 34. Дальнейшее развитие теории броуновского движения

Таким образом, общая статистическая теория броуновского движения оказалась одной из задач теории марковских процессов. Общая постановка задачи в теории броуновского движения состоит в том, что последовательность значений, которые принимают координаты и импульсы броуновской частицы через равные промежутки времени, рассматривается как марковская цепь.

#### Цепи Маркова

Русский математик А. А. Марков, один из основоположников современной теории вероятностей, первый начал изучать случайные последовательности, позже получившие название цепей Маркова. В 1907 г. в работе «Распространение закона больших чисел на величины, зависящие друг от друга» [34] он рассматривает последовательность случайных величин  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  в предположении, что каждая из них принимает только одно из двух значений: 0 или 1. В последующие годы Марков продолжает публиковать на эту тему систематически свои исследования, углубляя и развивая постановку задачи. Одной из важнейших работ в этом плане является исследование «Об одном случае испытаний, связанных в сложную цепь», доложенное физико-математическому отделению Академии наук 19 января 1911 г. Здесь рассматривается следующая задача: пусть некоторая система  $S$  принимает в зависимости от случая одно

из своих возможных состояний  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots, \epsilon_n$ , смена которых происходит в последовательные дискретные моменты времени  $t_1 < t_2 < t_3 < \dots < t_n \dots$ . Пусть вероятность оказаться этой системе в момент времени  $t_n$  в состоянии  $\epsilon_i$  зависит не только от состояния в непосредственно предшествовавший момент  $t_{n-1}$ , как это имеет место в случае простой цепи, но зависит от всех ее состояний за определенное число  $m$  предшествовавших моментов времени  $t_{n-m}, t_{n-m+1}, \dots, t_{n-1}$  и не зависит от  $n$  и от ее состояний в моменты  $t_l, l < n - m$ . Если каждому моменту  $t_n$  соотносится случайная величина  $X_n$ , принимающая значение  $x_i$ , когда система находится в состоянии  $\epsilon_i$ , то последовательность величин  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ , согласно Маркову, связана в сложную однородную цепь. Задача заключается в изучении свойств суммы  $S_n = \sum x_i$ .

Важность марковских цепей в теории случайных процессов вскоре была осознана многими математиками и физиками, которые развили идеи Маркова как в чисто математическом плане, так и в приложении их к проблемам статистической физики. Больших успехов достигли здесь советские ученые С. Н. Бернштейн, А. Н. Колмогоров, А. Я. Хинчин и др.

### Уравнение Эйнштейна — Фоккера — Планка

Одно из дальнейших обобщений математической теории броуновского движения, рассматриваемого как непрерывная цепь Маркова, связано с так называемым уравнением Эйнштейна — Фоккера — Планка (которое иногда называют уравнением Эйнштейна — Фоккера или Фоккера — Планка). Рассмотрим кратко историю этого уравнения. В 1906 г. Эйнштейн опубликовал работу «К теории броуновского движения» [62], в которой рассмотрел поведение некоторой броуновской частицы, находящейся под воздействием силы с потенциалом  $\Phi$  и совершающей хаотическое движение. Задача состояла в нахождении функции распределения частиц в зависимости от параметра  $\alpha$ , определяющего положение частицы. Эйнштейн показал, что искомая функция удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$V \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=\alpha_0} F(\alpha_0) t + \frac{1}{2} F'(\alpha_0) \bar{\Delta}^2 = 0,$$

где  $\alpha_0$  — фиксированное значение параметра,  $\bar{\Delta}^2$  — среднее значение квадрата изменения параметра за время  $t$ , вызванное хаотическим тепловым движением. С помощью этого уравнения Эйнштейн решил некоторые задачи броуновского движения.

В 1914 г. А. Фоккер в работе «О средней энергии вращающегося электрического диполя в поле излучения» решает задачу, аналогичную задаче Эйнштейна в теории броуновского движения. Он ищет закон распределения диполей, находящихся в поле излучения и совершающих хаотическое движение. При этом положение диполя также характеризуется некоторым параметром  $q$ . Фоккер показывает, что функция распределения  $W(q)$  удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$W(q)f(q)\tau - W(q)\bar{R} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial q} \{W(q)\bar{R}^2\} = 0.$$

Здесь  $\tau$  — малый интервал времени, в течение которого параметр  $q$  будет принимать значения, лежащие в некотором интервале ( $q, q+dq$ ).

Относительно этого уравнения Фоккер пишет, что оно «является обобщением одной формулы Эйнштейна, примененной для другого случая... где  $R=0$  и  $R^2$  не зависит от  $q$ ». Ссылка Фоккера относится к рассмотренной выше работе Эйнштейна. Следует также отметить, что работа Фоккера была связана с исследованиями Эйкена, Штарка и Эренфеста, в которых находилась та часть удельной теплоемкости водорода, которая определялась вращательными степенями свободы.

М. Планк пошел дальше Фоккера и рассмотрел нестационарный случай распределения диполей в поле излучения в связи с разработкой им квантовой теории ротационных спектров. В первой половине 1917 г. Планк выступил с тремя сообщениями в Немецком физическом обществе на тему «Теория ротационных спектров» [78], где, в частности, указал, что его рассмотрение вопроса будет целиком основываться на методике Фоккера.

Таким образом, неожиданное переплетение получили проблемы из различных областей физики — теории броуновского движения и теории излучения. Общая статистическая природа явлений привела к тому, что их можно было описывать аналогичными дифференциальными уравнениями. Было получено дифференциальное уравнение, определяющее вероятность различных состояний физической системы, рассматриваемых как непрерывная цепь Маркова. Позже была показана тесная связь уравнений Эйнштейна — Фоккера — Планка с уравнением диффузии. Именно уравнение Эйнштейна — Фоккера — Планка является основой теории броуновского движения, а также позволяет решать многие задачи статистической физики.

Некоторые частные случаи решения уравнения Эйнштейна — Фоккера — Планка были найдены Э. Шредингером и Орнштейном. Интерес к этому уравнению особенно возрос, когда стала ясна его методологическая сущность, а именно что оно выражает необратимую природу приближения системы к неравновесному состоянию.

В полном объеме общая теория стохастических дифференциальных уравнений была развита начиная с 30-х годов советскими математиками, прежде всего А. Н. Колмогоровым и А. Я. Хинчиным, исследования которых получили мировое признание.

### Некоторые методологические замечания

Развитие общей теории марковских процессов не прошло бесследно для такого важного в методологическом и философском плане вопроса, как вопрос о причинности. Вопрос этот глубоко и всесторонне изучался философами разных направлений и в разные эпохи [6]. В физике XVIII—XIX вв. принцип причинности

понимался в лапласовском смысле — как однозначная связь последующих состояний мира с предыдущими его состояниями. Наиболее полное математическое выражение лапласовский детерминизм получил в дифференциальных уравнениях движения. Согласно точке зрения механистического материализма, такая схема описания явлений природы, когда заданы дифференциальные уравнения и соответствующие начальные условия, является наиболее точным и прямым выражением физического принципа причинности. Наиболее яркое выражение эта схема получила у Лапласа. По его идее, состояние мира в данный момент времени определяется бесконечным числом параметров и бесконечным числом дифференциальных уравнений. Если бы некий «всеобъемлющий ум» мог записать все эти уравнения и их проинтегрировать, то он мог бы с полной точностью предвидеть всю эволюцию мира на протяжении бесконечного времени. Однако детерминизм в лапласовском понимании исключал случайность, которая рассматривалась как результат незнания всех начальных условий. Между тем в действительности причинность сочетает в себе необходимость и случайности, поскольку всегда неучтенные случайные факторы оказывают определенное влияние на протекание явления.

Марков и его последователи, развивая теорию случайных процессов, обобщили, по сути дела, детерминистическую схему классической физики, включив в нее вероятностные представления. Действительно, общими во всех детерминированных математических схемах реальных процессов являются следующие условия:

1) состояние системы считается определенным, если задано дифференциальное уравнение (или какой-либо иной математический объект, который условно обозначим  $\Omega$ );

2) последующие значения для моментов времени  $t > t_0$  однозначно определяются по значению  $\Omega_0$ , заданному в начальный момент времени  $t_0$ .

Таким образом, эта схема может быть записана в виде

$$\Omega = f(\Omega_0, t, t_0).$$

В случае процессов, заданных дифференциальными уравнениями, искомая функция  $f$  находится путем интегрирования этих уравнений при известных начальных условиях:  $\Omega = \Omega_0$  при  $t = t_0$ .

В теории же марковских процессов вместо функции  $f$ , однозначно определяющей состояние  $\Omega$  в момент времени  $t > t_0$  по состоянию  $\Omega$  в момент  $t_0$ , вводится вероятность  $(t_0, \Omega_i; t, \Omega_k)$  получения состояния  $\Omega_k$  в момент времени  $t$  при условии, что в момент времени  $t_0$  имело место состояние  $\Omega_i$ . Таким образом, мы видим, что развитие теории броуновского движения существенно обогатило принцип причинности и привело к появлению новых идей как в математике, так и в общих вопросах теории познания.

### Проблема обоснования неравновесной термодинамики

Основная задача статистической механики состоит в обосновании и выводе законов термодинамики и в вычислении термодина-

мических функций для данных молекулярных моделей. Естественно, что применение статистических методов для этой цели требует исследования и флуктуаций, что должно привести к обоснованию фундаментальных принципов неравновесной термодинамики. Однако дело здесь осложняется тем, что для необратимых процессов не существует микроскопической теории столь общего характера, как для случая равновесных состояний систем. Тем не менее микроскопические законы механики вместе с принципами статистической механики в какой-то мере позволяют обосновать один из важнейших принципов неравновесной термодинамики, а именно соотношения взаимности Онзагера. Уже сам Онзагер показал, что эти соотношения, так же как и само свойство необратимости, должны непосредственно следовать из микроскопических законов движения и принципов статистической механики. Свойство микроскопической обратимости или детального равновесия, которым обладают переменные, описывающие макроскопические свойства системы (при этом достаточно малые области должны иметь такие размеры, чтобы в них содержалось большое число частиц, составляющих систему), является следствием инвариантности микроскопических уравнений движения относительно операции обращения знака времени. Отсюда вытекают соотношения взаимности, если постулировать, что средние от указанных выше переменных удовлетворяют линейным дифференциальным уравнениям первого порядка.

Критические замечания относительно обоснованности идей Онзагера были сделаны Казимиром (1945) и Калленом (1948), которые отметили, что, строго говоря, условия взаимности относятся прежде всего к состоянию термодинамического равновесия, к которому применимы как принцип микроскопической обратимости, так и статистическая теория флуктуаций. Весьма существенно и то предположение, что скорость затухания флуктуаций подчиняется тем же термодинамическим законам движения, что и макроскопический процесс.

Поскольку зависимость от времени усредненных переменных не является полностью определенной в том смысле, что эти переменные являются случайными, при рассмотрении этих переменных наиболее удобен формализм теории марковских процессов. Однако можно пойти и дальше, сделав более специфическое предположение о том, что *усредненные переменные описывают процессы, которые обладают свойствами так называемых гауссовых марковских процессов*. Тогда открывается возможность обсуждать свойства и поведение энтропии, что составляет важнейшее содержание термодинамической теории необратимых процессов. (Процесс называется марковским гауссовым процессом, если он удовлетворяет условиям марковского процесса и, кроме того, при определенных допущениях плотность вероятности подчиняется закону распределения Гаусса.) Вопросами обоснования неравновесной термодинамики занимались многие физики: Мюнстер, де Грот, Мазур, Кирквуд и др.

§ 35. Больцман, Гиббс, Эйнштейн

Общие замечания. Идеи Больцмана

Исследования по статистическому обоснованию термодинамики, рассмотренные в предыдущих главах, явились важнейшей вехой на пути к созданию общей статистической теории физических процессов — статистической физики, основной задачей которой стало объяснение феноменологических закономерностей на основе атомистики.

Исследования Максвелла и Больцмана подготовили почву для создания общей статистической теории равновесных процессов — статистической термодинамики, или, как ее называли в ранних трудах, статистической механики.

В основе статистического метода, развитого Максвеллом и Больцманом применительно к газообразному состоянию вещества, лежала гипотеза молекулярного беспорядка, основное содержание которой, согласно Больцману, заключалось в том, что *положение и скорость каждой молекулы не должны зависеть от положения и скоростей всех остальных молекул*. Эта гипотеза, справедливая для случая стационарных распределений состояний, применительно к идеальному газу позволила Больцману разбить все взаимодействия между молекулами на отдельные парные столкновения и получить кинетическое уравнение для  $H$ -функции.

Между тем вопрос становился существенно сложнее при переходе к нестационарным распределениям, поскольку в общем случае после столкновения положение и скорость одной молекулы должны зависеть от положения и скорости другой, столкнувшейся с первой, молекулы. Эта зависимость определяется механическими законами столкновения. Таким образом, для неравновесных распределений состояний предположение о статистической независимости молекул газа уже не является правильным и требует дополнительного исследования.

В «Лекциях по теории газов» Больцман говорит не о молекулярном беспорядке, а о молекулярно-неупорядоченном состоянии, понимая под этим такое состояние, при котором положение и скорость одной из двух любых сталкивающихся молекул перед столкновением не зависят от положения и скорости другой молекулы. При этом уже, вообще говоря, столкнувшиеся молекулы не будут статистически независимы.

*«То, что для точности доказательства необходимо явным образом сделать это предположение, — писал Больцман, — было отмечено впервые при обсуждении доказательства моей так называемой  $H$ -теоремы... Было бы, однако, большим заблуждением считать, что это предположение необходимо только для доказательства этой теоремы. Ввиду того, что вычислить положение всех молекул в каждый момент, как астроном вычисляет положение всех планет, невозможно, без этого предположения вообще нельзя доказать ни одной теоремы*

теории газов. Оно делается при вычислении трения, теплопроводности и т. д. Также и доказательство того, что закон распределения скоростей Максвелла является возможным, т. е. что это распределение, возникнув среди молекул однажды, будет сохраняться до бесконечности, невозможно без этого предположения» [21, вып. I, с. 45].

Вторая особенность теории Больцмана состояла в том, что развиваемая им и другими физиками статистическая концепция охватывала, по существу, лишь простейший случай — идеальный одноатомный газ. Применение же теории к газам, молекулы которых обладают сложной структурой и имеют внутренние движения, требовало введения дополнительных гипотез и специального рассмотрения и наталкивалось на значительные трудности. Постепенно Больцману становилась ясна необходимость обобщения статистической теории и ее метода на системы более сложные, чем одноатомные идеальные газы. В ряде своих последних работ, особенно в «Лекциях по теории газов», великий теоретик намечает пути решения этой проблемы. Больцман ясно видел недостатки и ограниченность развитой им статистической теории и в общих чертах правильно представлял себе, каким образом можно выйти за рамки теории газов и построить более общую статистическую теорию. Рассматривая вопрос об установлении теплового равновесия в произвольно нагретом теле, он писал:

*«Математически наиболее совершенный метод состоял бы в том, конечно, чтобы для каждого определенного состояния данного нагретого тела учесть начальные условия, случайно исходя из которых оно придет как раз к тому тепловому состоянию, в котором оно затем неизменно находится в течение длительного времени. Так как, однако, каково бы ни было начальное состояние, каждый раз устанавливаются одни и те же средние значения, они не могут отличаться от тех средних значений, которые мы получим, если вместо одного теплого тела мы представим себе бесконечно много совершенно независимых друг от друга тел, исходящих произвольным образом из всех возможных начальных состояний с одинаковым количеством тепла и в одинаковых внешних условиях. Таким образом, мы получим средние значения, действительные для теплых тел, если в нашей механической картине вместо одной-единственной механической системы мы представим себе бесконечно много одинаковых систем, исходящих из любых различных начальных условий. Только средние значения должны получаться одинаковыми для любого момента времени, а это заведомо будет иметь место, если среднее состояние совокупности всех систем будет оставаться стационарным и рассматриваемые нами состояния не являются отдельными сингулярными состояниями, а охватывают все возможные состояния системы» [21, вып. I, с. 363].*

Далее Больцман указывает:

*«Эти условия будут выполнены, если мы представим себе бесконечно много механических систем, среди которых в начальный момент существовало то распределение состояний, которое... мы назвали эргодическим... Это распределение состояний является стационарным, и, во-вторых, оно охватывает вообще все состояния, совместимые с уравнением живой силы».*

Указанный Больцманом метод мог быть применен уже не только к идеальному газу, но, в принципе, к любым молекулярным системам. Однако, к сожалению, ему самому уже не пришлось его развить в общую статистическую теорию.



## Работа Гиббса «Основные принципы статистической механики»

Незадолго до своей смерти Больцман познакомился с классическим трудом выдающегося американского теоретика Д. В. Гиббса<sup>91</sup> «Основные принципы статистической механики, излагаемые со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики», опубликованным в 1902 г., в котором был развит общий статистический метод. Больцман высоко ценил этот труд и его автора. Выступая с докладом на ассоциации физиков в С.-Луи, он говорил, что

*«честь систематизировать статистическую механику, изложить ее в стройном сочинении и дать ей характерное имя принадлежит одному из величайших, быть может, величайшему в области абстрактного мышления и теоретического исследования — Вилларду Гиббсу... Он назвал эту науку статистической механикой»* [3, с. 35].

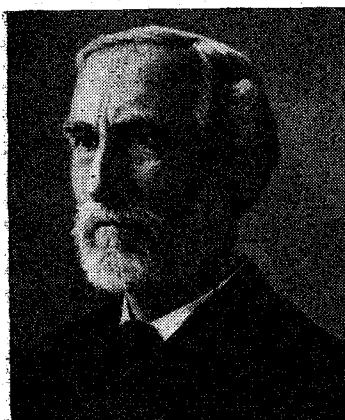
Первые работы американского теоретика относились к области феноменологической термодинамики. Занимаясь длительное время этим предметом, Гиббс, естественно, не мог не увидеть основной недостаток феноменологического метода — невозможность с его помощью определить вид термодинамических функций. Поэтому рано или поздно Гиббс должен был обратиться к кинетической теории и к работам ее основоположников. И действительно, в начале 80-х годов у Гиббса пробуждается интерес к статистическим проблемам теории теплоты. В течение последующего десятилетия Гиббс продолжал разрабатывать интересующий его вопрос и достиг в этом отношении определенного успеха, как это видно из письма к Рэлею, датированного в 1892 г. В этом письме американский физик писал:

*«В настоящее время стараюсь кое-что подготовить к опубликованию по термодинамике с априорной точки зрения, или вернее по «статистической механике», где основное внимание было бы направлено на ее применение к термо-*

### Гиббс Джозайя Виллард (1839—1908)

Американский физик-теоретик. Родился в Нью-Хейвене. Образование получил в Йельском университете. С 1866 по 1869 г. жил в Европе, где посещал лекции выдающихся физиков и математиков и изучал труды классиков науки. С 1871 г. профессор математической физики Йельского университета, где работал до конца жизни. За научные заслуги награжден медалью Коплея, наиболее почетной международной наградой до установления Нобелевских премий.

В истории термодинамики остался как автор основополагающих работ по теории термодинамического равновесия и статистической механики.



динамике по линии Максвелла и Больцмана. Я не знаю, получится ли у меня что-нибудь новое по существу или нет, но буду доволен, если мне удастся так выбрать точку зрения (а это кажется мне возможным), чтобы получить простейший взгляд на предмет» [59, 124].

Вскоре после публикации работа Гиббса стала известна европейским физикам, чему способствовала не только известность его в Европе, но и то, что Цермело перевел монографию на немецкий язык (1905)<sup>92</sup>. При чтении этой книги сразу же обращает на себя внимание некоторая осторожность, с которой Гиббс излагает задачи новой науки. Основная задача ее — исследование статистического поведения ансамблей, состоящих из механических систем. При этом Гиббс отмечает, что свойства ансамблей должны быть независимы от конкретной структуры систем, поскольку

*«тот, кто основывает свою работу на гипотезах, касающихся строения материи, стоит на ненадежном фундаменте.»*

*Затруднения этого рода удержали автора от попыток объяснений тайн природы и заставили его удовлетвориться более скромной задачей вывода некоторых более очевидных положений, относящихся к статистической отрасли механики. При этом здесь уже не может быть ошибки с точки зрения согласия гипотез с фактами природы, ибо в этом отношении ничего и не предполагается»* [13, с. 14].

Это высказывание Гиббса становится понятным, если вспомнить, что в период написания им монографии еще далеко не утихли страсти вокруг статистического обоснования второго начала термодинамики, что, естественно, не могло не отразиться и на мировоззрении Гиббса.

И все же монография американского физика помимо своей научной ценности имела и большое методологическое значение, поскольку она расширяла круг применений молекулярно-кинетической теории, распространяя ее на конденсированные системы.

Оценивая значение книги Гиббса с методологической точки зрения, Б. И. Спасский в своей «Истории физики» пишет:

*«Книга Гиббса не могла играть сколько-нибудь существенной роли в этой борьбе (вокруг второго начала термодинамики.— Я. Г.). Противники статистического толкования второго начала термодинамики и атомистики вообще могли расценивать теорию Гиббса в лучшем случае как чисто абстрактную математическую теорию, не имеющую значения для физической науки. Защитники же кинетической теории и статистического толкования второго закона термодинамики не могли найти в этой теории новых аргументов в защиту своих взглядов. Вопрос о противоречии обратимости и необратимости, вокруг которого, собственно, шла борьба, был обойден в сочинении Гиббса. Физический смысл канонических ансамблей был неясен, тогда как постановка вопроса в теории Максвелла — Больцмана с физической стороны была ясной и определенной»<sup>93</sup>.*

Нам думается, что такая оценка не совсем верна, так как книга Гиббса, безусловно, сыграла весьма прогрессивную роль и способствовала окончательному торжеству молекулярно-кинетической теории. В подтверждение сказанному можно сослаться на Больц-

<sup>91</sup> Биографию Гиббса см. в [59].

<sup>92</sup> См.: Gibbs T. M. Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik. Deutsch bearbeitet von E. Zermelo. Leipzig, 1905.

<sup>93</sup> Спасский Б. И. История физики, ч. II, с. 87—88.

мана, который в своем докладе «Математика об энергетике» говорил:

*«Я позволю себе указать на то, что Гиббс при обосновании своих теорем, наверное, пользовался молекулярными представлениями, хотя нигде не вводил молекул в исчисления. Теоремы относительно энергии и энтропии газов, слабых растворов, особенно же теорема о смеси находящегося в диссоциации тела и его частей, были найдены и обоснованы лишь благодаря представлениям о существовании пространственно друг около друга расположенных молекул» [3, с. 111].*

Рассмотрим кратко содержание монографии «Основные принципы статистической механики».

Задача статистической механики, согласно Гиббсу, — это статистический анализ поведения ансамблей — воображаемых совокупностей невзаимодействующих систем, каждая из которых представляет одну и ту же систему в различных состояниях. При этом на передний план выступают такие свойства ансамблей, которые независимы от состава и структуры систем.

Развивая идеи Больцмана, Гиббс пошел значительно дальше, чем прославленный австрийский теоретик. Сведя к минимуму число специальных гипотез относительно строения молекул и действующих между ними сил, Гиббс отказался от наглядных представлений кинетической теории газов. Он разработал общие принципы статистической теории, пригодные для исследования любых систем. Метод, разработанный Гиббсом, позволил всесторонне исследовать вопрос об отношении микроскопических свойств системы к ее макроскопическому описанию и найти конкретное выражение этого отношения. При этом Гиббс выяснил огромную роль понятия вероятности состояния системы при решении подобных вопросов. Именно у Гиббса статистическая концепция Больцмана превратилась в стройную последовательную физическую теорию — статистическую механику.

Отмечая заслуги в развитии статистических представлений в молекулярно-кинетической теории своих предшественников — Клаузиуса, Максвелла и Больцмана, — Гиббс говорит, что возникшая на основе их трудов статистическая механика имеет большое самостоятельное значение:

*«Несмотря на то что статистическая механика исторически обязана своим происхождением исследованиям в области термодинамики, она, очевидно, в высокой мере заслуживает независимого развития как в силу элегантности и простоты ее принципов, так и потому, что она приводит к новым результатам и проливает свет на старые истины в областях, совершенно чуждых термодинамике. Кроме того, самостоятельное построение этой отрасли механики, по видимому, представляет наилучшую основу для изучения рациональной термодинамики и молекулярной механики» [13, с. 13].*

Как указывалось выше, уже Больцман наметил путь построения общей статистической механики. Развивая идеи Больцмана, Гиббс представляет макроскопическое тело, поведение которого описывается законами механики, системой огромного числа микрочастиц — ансамблей. Состояние ансамбля определяется заданием обобщенных координат и импульсов, изменение которых во

времени подчиняется уравнениям механики, задаваемым в канонической форме Гамильтона. Такая обобщенная форма задания поведения молекулярной системы также ведет свое начало от работ Больцмана, отмечавшего, что рассмотрение молекулярной системы как системы механической, характеризуемой обобщенными координатами и импульсами, придает представлению о свойствах молекул общую форму, поскольку природа каждой молекулы неизвестна.

Больцман также впервые выяснил роль теоремы Лиувилля в построении статистической теории молекулярных систем.

Еще задолго до создания статистической механики французский математик Ж. Лиувилль, занимаясь исследованием преобразований канонических переменных в уравнениях Гамильтона, доказал в 1838 г. теорему, согласно которой *функциональный определитель канонического преобразования равен единице*. Применяя эту теорему к анализу движения молекулярной системы, Больцман нашел, что элемент объема фазового пространства остается неизменным. Больцман в одной из своих работ указывал, что теорема Лиувилля была применена *«к статистическому исследованию движения во времени одной системы и семейства одновременно существующих систем»* впервые им и Максвеллом в 1868—1878 гг. Однако ни Больцман, ни тем более Максвелл еще не представляли себе всего значения теоремы Лиувилля в развитии статистической механики. Это было показано Гиббсом в его труде.

Введя понятие фазы системы как совокупности значений всех ее координат и импульсов в данный момент и понятие «фазового пространства», Гиббс на основе теоремы Лиувилля формулирует принцип сохранения фазового объема:

*«Если фазы, ограничивающие фазовый объем, изменяются с течением времени согласно динамическим законам системы, находящейся под действием сил, которые являются функциями либо только координат, либо координат и времени, то величина ограниченного таким образом фазового объема остается постоянной»* [13, с. 23].

Гиббс представляет ансамбль совокупностью точек в фазовом пространстве. Если число систем, входящих в ансамбль, достаточно велико, то фазовые точки можно считать распределенными непрерывно с некоторой плотностью в фазовом пространстве. При этом *плотность распределения рассматривается как плотность вероятности пребывания системы в данном состоянии в данный момент времени*.

В руках Гиббса объектом применения статистических методов становится система в целом, которая могла быть не только газом, но в принципе любым телом. Задача, которая теперь возникала, заключалась в нахождении вероятности состояния системы в данной точке фазового пространства, что сводилось в конечном итоге к вычислению функции распределения плотности в фазовом пространстве.

Как указывалось выше, методологической основой статистиче-

ской теории Больцмана являлась гипотеза о молекулярно-неупорядоченном состоянии. Естественно, что в статистической механике Гиббса уже нельзя было принять за основу эту гипотезу. Теории Гиббса требовалась другая методологическая основа. Какова должна быть эта основа, также указывалось Больцманом: общая статистическая теория должна была быть построена на основе эргодической гипотезы.

### Эргодическая гипотеза

Еще в период работы над механическим обоснованием *H*-теоремы Больцман столкнулся с принципиально важной проблемой. Изучая вопрос о том, почему возможно описание поведения системы, основываясь только на рассмотрении ее равновесного состояния, он должен был доказать, что *усредненное поведение системы будет совпадать с ее поведением в равновесном состоянии*. Математически это означало, что среднее по времени от функции координат и импульсов системы за бесконечно большой промежуток времени (эта функция определяет физическое состояние системы) должно быть равно значению этой функции в равновесном состоянии. Из этого также следовало, что система должна была находиться в равновесном состоянии сколь угодно долго и всегда возвращаться к нему из любого начального состояния.

Для того чтобы обосновать это предположение, необходимо было вычислить среднее по времени значение функции состояния системы (именно это временное среднее определяет измеренную макроскопическую величину) и сравнить с наблюдаемым значением (в каком-либо опыте) этой величины, вычисленной путем усреднения функции состояния по совокупности фаз (т. е. найти фазовые средние). При попытке вычисления временных средних Больцман сразу же натолкнулся на непреодолимое затруднение: расчет требовал знания всех интегралов движения системы. Тогда Больцман пошел обходным путем: он высказал гипотезу о том, что *физическая система, независимо от начального состояния, обязательно пройдет через все состояния, характеризующиеся одним и тем же значением полной энергии*. Иначе говоря, каждая поверхность постоянной энергии в фазовом пространстве должна состоять из одной-единственной траектории, или, что то же самое, траектория системы с течением времени пройдет через все точки поверхности. Эта гипотеза была высказана Больцманом в 1868 г. в работе «Исследование равновесия живых сил движущихся материальных точек» [86, Bd, I, S. 259] и в более общем виде в 1871 г. в работе «Некоторые общие теоремы о тепловом равновесии» [86, Bd. I, S. 562]. Математическая сторона проблемы была им рассмотрена позже в специальном исследовании «О механической аналогии второго начала термодинамики» [86, Bd. III, S. 52], (1885). Именно в этой работе Больцман предложил именовать высказанное им предположение «эргодической гипотезой», а системы, где эта гипотеза имеет место, — «эргодическими системами»<sup>94</sup>.

К эргодической гипотезе Больцман пришел при исследовании одного класса механических систем на основе общих принципов аналитической механики. Для таких систем он и разработал первоначально способ определения средних по времени, основанный на эргодической гипотезе, а затем перенес его на любые системы частиц, образующих макротела. Вот что Больцман пишет в работе 1868 г. по этому поводу: *«Большая хаотичность теплового движения и разнообразие сил, действующих извне на тело, делают вероятным предположение, что атомы, находящиеся в движении, которое мы называем теплотой, пробегают все совместимые с уравнением живых сил значения скоростей и положений, и, таким образом, полученные... уравнения могут быть применены к координатам и компонентам скоростей тел»* [86, Bd. I, S. 284].

Указанную выше трудность, связанную с необходимостью знать все интегралы движения системы, Больцман, таким образом, устраняет своим гипотетическим предположением о том, что совокупность частиц, образующих нагретое тело, такова, что она обладает только одним однозначным интегралом движения, а именно интегралом энергии. Остальные же интегралы движения являются неоднозначными. При таком предположении система будет эргодической, так как с течением времени точка, изображающая в фазовом пространстве состояние системы, перемещаясь по поверхности постоянной энергии, нигде не пройдет через одну и ту же точку этой поверхности дважды.

Максвелл в одной из своих последних работ «О теореме Больцмана относительно среднего распределения энергии в системе материальных точек»<sup>95</sup> (1879) рассматривает эргодическую гипотезу (он называет ее «предположением о непрерывности траектории») и доказывает, что если система материальных точек такова, что она с течением времени проходит последовательно через все состояния, допустимые условием постоянства энергии, то среднее значение какой-либо величины, вычисленной за достаточно большой промежуток времени, будет равно среднему значению этой же величины, вычисленной по совокупности состояний.

Ни Больцман, ни Максвелл не дали обоснования эргодической гипотезе. Между тем многим физикам, в том числе и самому Больцману, казалось, что эргодическая гипотеза позволяет не только обойти трудности, связанные с вычислением средних величин, но и обосновать статистический метод применительно к молекулярной динамике. Естественно, что такая точка зрения требовала, в свою очередь, строгого обоснования эргодической гипотезы и вообще достаточно глубокого анализа всей проблемы в целом.

Оставляя до следующего параграфа вопрос о дальнейшем развитии эргодической гипотезы, вернемся к сочинению Гиббса.

<sup>94</sup> Название составлено из греческих слов:  $\epsilon\rho\upsilon\chi$  — энергия, работа и  $\delta\delta\upsilon\varsigma$  — путь.

<sup>95</sup> См.: Scientific papers, v. 2, p. 713.

Выше указывалось, что одной из основных задач статистической механики Гиббса являлась задача отыскания функции распределения плотности вероятности нахождения системы в заданном состоянии в фазовом пространстве. В качестве возможного распределения Гиббс принял то, которое является логическим следствием эргодической гипотезы, а именно *«предельное распределение, получающееся из части канонического ансамбля между двумя границами энергии, при бесконечном уменьшении разности между граничными значениями последней»* [13, с. 119]. Это распределение Гиббс назвал микроканоническим. При таком распределении плотность вероятности отлична от нуля лишь в непосредственной близости от поверхности энергии. Микроканоническое распределение оказалось справедливым для энергетически изолированных систем.

Гиббсу удалось значительно упростить задачу, рассмотрев систему, находящуюся в тепловом контакте с термостатом. В этом случае плотность распределения вероятности (по Гиббсу, показатель вероятности) будет являться линейной функцией энергии. Это распределение Гиббс назвал каноническим. Свойства указанных распределений детально исследуются Гиббсом в его работе.

Каноническое распределение Гиббса математически аналогично закону распределения Больцмана. Но если последнее было применимо только к газам, то распределение Гиббса имело гораздо более общий характер.

В кратком обзоре труда Гиббса мы указали лишь на некоторые важные моменты<sup>96</sup>. Работа Гиббса «Основные принципы статистической механики» давно уже стала классической и принадлежит к тем творениям человеческого гения, которые составляют эпоху в науке.

Статистика Гиббса имела большой успех. Она не только содержала в себе как частный случай кинетическую теорию газов, но и позволила обосновать термодинамические уравнения на основе последовательно проводимых атомистических представлений. Идеи Гиббса нашли широкое применение в последующие годы при развитии квантовой механики.

Наряду с большим эвристическим и методологическим значением теории Гиббса следует отметить, что у американского теоретика оставался нерешенным ряд принципиально важных моментов, связанных как с математическим обоснованием статистической теории, так и с возможностями ее развития в других направлениях. Сам Гиббс ограничился рассмотрением только статистической теории термодинамического равновесия (статистической термодинамикой) и нашел для этого случая статистическую интерпретацию основных термодинамических функций. Он показал, что вычисление этих функций сводится к нахождению статистического

---

<sup>96</sup> Подробный анализ работы Гиббса см. в [59].

интеграла, что в общем случае являлось очень сложной задачей вследствие большого числа переменных.

Работой Гиббса заканчивается становление статистической физики в ее классическом аспекте как самостоятельной ветви теоретической физики.

Что нового было внесено в статистическую концепцию Гиббсом по сравнению с его предшественниками? Можно указать следующие основные моменты.

1. Гиббс разработал общую статистическую теорию, основанную на отказе от введения специальных гипотез относительно природы частиц.
2. Он дал общее статистическое обоснование термодинамики.
3. Он показал эвристическую ценность атомистики как фундамента теорий, объясняющих свойства вещества.

На общем фоне восторженного приема статистики Гиббса раздавались и критические голоса. Так, А. Пуанкаре упрекал Гиббса в том, что, вводя статистические гипотезы (например, каноническое распределение), он не давал им строгого обоснования и не пытался выяснить глубоко их смысл и значение.

В упрек Гиббсу ставилось и то, что он сам не разработал методике вычисления статистических интегралов, которые в его теории получили важное значение. Некоторые физики вообще считали, что метод Больцмана более нагляден и плодотворен, чем довольно абстрактный метод Гиббса, к тому же изложенный трудным языком. Планк, например, считал, что гиббсовское определение энтропии *«вполне применимо и полезно для всех обратимых процессов, как и многие другие возможные определения еще более формальной природы. Наоборот, для необратимых процессов, дающих, по существу, понятию энтропии ее собственный смысл и служащих ключом к полному пониманию теплового равновесия, из всех до сего времени разработанных определений определение Больцмана оказывается самым адекватным и самым полезным»*<sup>97</sup>.

Надо сказать, что и сам Гиббс не закрывал глаза на недостатки своего метода и отдавал себе отчет, что, несмотря на достигнутые успехи, еще многое необходимо сделать. Он писал, что следует ясно указать на то, что

*«хотя результаты, полученные для огромного числа степеней свободы, заметно совпадают с общими законами термодинамики, все же, какими бы интересными и значительными ни были эти совпадения, мы еще далеки от объяснения явлений природы по отношению к этим законам»* [13, с. 126].

Но как бы там ни было, в начале XX в. физики уже имели в своих руках логически завершенную и достаточно четко очерченную общую статистическую теорию термодинамического равновесия — статистическую термодинамику, основная особенность кото-

<sup>97</sup> Цитируется по кн.: Де Бройль Л. По тропам науки. М., 1964, с. 264.



рой состояла в том, что она при решении конкретных задач явно исходила из определенной молекулярной структуры системы.

*«Для физика наших дней,—говорил в одном из своих выступлений известный голландский физик Крамерс,—статистическая механика является как раз той отраслью физики, которая имеет дело с атомистической интерпретацией тепловых свойств вещества и излучения»<sup>98</sup>.*

### Статистическое обоснование термодинамики в трудах Эйнштейна

Выше упоминалось о том, что, развивая теорию броуновского движения, А. Эйнштейн исходил при этом из некоторых общих результатов, полученных им в 1902—1903 гг. при анализе термодинамики на основе молекулярно-кинетических представлений. Остановимся на этом вопросе несколько подробнее.

Прежде всего следует отметить глубокое уважение, которое Эйнштейн питал к термодинамике еще во времена своей юности. В его глазах термодинамика была той наукой, которая позволяла убедительно проверить выводы молекулярно-кинетической теории. В его «автобиографии» мы читаем:

*«Теория производит тем большее впечатление, чем проще ее предпосылки, чем разнообразнее предметы, которые она связывает, и чем шире область ее применения. Отсюда глубокое впечатление, которое произвела на меня термодинамика. Это единственная физическая теория общего содержания, относительно которой я убежден, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута (к особому сведению принципиальных скептиков)»<sup>99</sup>.*

Эйнштейн был убежден в реальности атомов и молекул. Он выступал против тех ученых, которые не признавали атомистическую теорию; в частности против концепции Маха и Оствальда.

*«Предупреждение этих ученых против атомной теории,—писал великий физик в «Автобиографии»,—можно, несомненно, отнести за счет их позитивистской философской установки. Это интересный пример того, как философские предубеждения мешают правильной интерпретации фактов даже ученым со смелым мышлением и тонкой интуицией»<sup>100</sup>.*

Общая методологическая и философская позиция Эйнштейна в вопросе об атомах и молекулах, безусловно, и определила его интерес к молекулярно-кинетической теории и физической статистике. Две работы в этом плане, написанные Эйнштейном в молодые годы и не обратившие в то время на себя внимание, были весьма замечательны и оригинальны. В первой из этих работ «Кинетическая теория теплового равновесия и второго начала термодинамики»<sup>101</sup>, опубликованной в 1902 г., он, по сути дела, пришел к общим принципам статистической механики почти в тех же выражениях и терминах, что и Гиббс. Так же как и последний, Эйнштейн исследует поведение ансамбля одинаковых механических систем, причем поведение каждой системы описывается обобщенными координатами и импульсами; их совокупность

<sup>98</sup> УФН, 1956, т. 60, в. 4, с. 3.

<sup>99</sup> УФН, 1956, т. 59, в. 1, с. 82.

<sup>100</sup> Там же, с. 88.

<sup>101</sup> См.: Ann. d. Phys., 1902, Bd. 9, S. 417; [62, с. 34].

представляется как точка в многомерном фазовом пространстве. Энергия системы рассматривается как функция этих переменных. Применение теоремы Лиувилля позволило Эйнштейну широко использовать методы теории вероятностей. Таким образом, путь, по которому шел Эйнштейн, совпадал с путем Гиббса, хотя о работах американского физика он в то время еще не знал.

*«Статья Эйнштейна,— говорил Борн,— это второе открытие всех существенных особенностей статистической механики и написана явно в полном неведении того факта, что весь вопрос был тщательно разобран Гиббсом годом раньше... Сходство совершенно удивительное».*

Это обстоятельство, продолжает Борн,

*«является замечательным примером того, что, когда пришло время, важные идеи развиваются различными людьми в отдаленных местах почти одновременно» [4, с. 173].*

В другой статье «Теория основ термодинамики»<sup>102</sup> (1903) Эйнштейн рассматривает поведение ансамбля во времени и приходит к распределению, аналогичному каноническому распределению Гиббса. Следует отметить, что некоторые положения и выводы упомянутых двух работ Эйнштейна подверглись критическим замечаниям П. Герца<sup>103</sup>, с которыми он согласился. В связи с этой дискуссией Эйнштейн опубликовал краткую заметку «Замечания к работам П. Герца» «О механических основах термодинамики», в конце которой писал:

*«Замечу только, что, по-моему, следует предпочесть предложенный Гиббсом в его книге путь, исходным пунктом которого является канонический ансамбль. Если бы книга Гиббса была мне известна в то время, я вообще не стал бы публиковать упомянутые работы, а ограничился бы рассмотрением частных вопросов» [30, с. 252].*

В 1904 г. Эйнштейн опубликовал еще одно сочинение, посвященное статистическому обоснованию термодинамики,— «К общей молекулярной теории теплоты», в котором развиваются идеи предыдущей работы и высказываются некоторые новые положения, развитые затем в исследованиях по теории броуновского движения. В 1905 г. Эйнштейн опубликовал свою классическую работу «Об одной эвристической точке зрения, касающейся возникновения и превращения света» [62], где изложил основные идеи квантовой теории света. Эту работу в какой-то мере можно считать завершающей цикл работ по статистическому обоснованию термодинамики.

## § 36. Развитие некоторых общих идей и методов статистической физики

Максвелл, Больцман и Гиббс оставили в наследство последующим поколениям физиков ряд важных нерешенных проблем физической статистики, которые можно сгруппировать вокруг трех

<sup>102</sup> См.: Ann. d. Physik, 1903, Bd. 41, S. 170; [30, с. 50].

<sup>103</sup> См.: Ann. d. Phys., 1910, Bd. 33, S. 225.

основных пунктов: эргодической гипотезы, проблемы обоснования термодинамики и разработки математических методов решения задач статистической физики.

### Развитие эргодической гипотезы

Выше мы уже упоминали, что Максвелл и Больцман, высказав эргодическую гипотезу, не дали ее обоснования. В течение ряда лет она рассматривалась как единственно приемлемая основа статистической физики. Но вот в 1911 г. появился фундаментальный обзор первого периода развития статистической механики, написанный П. Эренфестом и его женой Т. Афанасьевой-Эренфест, «Об основных статистических воззрениях в механике» [71]. В работе дан глубокий анализ основных понятий и методов статистической механики, четко сформулированы стоящие перед ней задачи, показано, что возражения, выдвигавшиеся против статистической концепции Больцмана, возникали в результате непонимания  $H$ -теоремы. Авторы подвергли критическому рассмотрению обоснование  $H$ -теоремы, а также эргодическую гипотезу. Они отмечали, что эргодическая гипотеза действительно имеет большое значение для обоснования статистической механики, но вместе с тем существенным недостатком, по-видимому, не замеченным Максвеллом и Больцманом, является ее чисто механическая природа. Если бы ее удалось строго обосновать, то тем самым выводы статистической механики приобрели бы характер непреложных законов, подобных законам классической механики.

*«Если признать эргодическую гипотезу,— писали в своей работе П. и Т. Эренфесты,— то это означало бы, что она претендует быть чисто механической теорией, независимой от каких-либо вероятностных концепций».*



*Крылов Николай Сергеевич  
(1917—1947)*

Советский физик-теоретик. Родился в г. Устюжна Вологодской области. Образование получил на физическом факультете Ленинградского университета. С 1941 г. научный сотрудник этого университета.

Автор работ по проблеме обоснования статистической физики, в которую внес свои оригинальные идеи.

Указанное обстоятельство стимулировало дальнейшие исследования в этом направлении. В 1913 г. независимо друг от друга математики А. Розенталь и М. Планшерель показали, что не существует ни одной эргодической гипотезы в смысле Больцмана. Годом позже П. Эренфест предложил квазиэргодическую гипотезу, согласно которой *фазовая траектория не обязательно должна проходить через все точки поверхности энергии, а может лишь сколь угодно близко подходить к каждой точке* [71]. На этой основе в том же 1914 г. Розенталь доказал равенство временных и фазовых средних, которое, как позже выяснилось, оказалось ошибочным. И в дальнейшем использовать квазиэргодическую гипотезу для обоснования статистической физики не удавалось. Указанный круг вопросов оставался остродискуссионным и в последующие годы, когда в 1931 г. он привлек внимание американских ученых Дж. Биркгофа и Н. Винера. Эти авторы дали строгое обоснование квазиэргодической гипотезы и развили на этой основе общую эргодическую теорию, получившую большое значение не только в статистической механике, но и в ряде математических разделов — общей теории динамических систем, качественной теории дифференциальных уравнений и др. В дальнейшем эта теория развивалась рядом математиков, причем большой вклад внес А. Я. Хинчин, показавший, в частности, что американские математики не решили эргодическую проблему в полном объеме. Хинчин показал, что можно приближенно обосновать равенство временных и фазовых средних, а потому и нет нужды в доказательстве эргодичности системы в полном объеме [60]. Позже Н. С. Крылов показал, что для обоснования статистической физики нет необходимости требовать строгого соблюдения эргодичности [22]. Другие авторы вообще считали, что можно обойтись без эргодической гипотезы.

---

*Эренфест Пауль Сигизмунд*  
(1880—1933)

Голландский физик-теоретик. Родился в Вене. Образование получил в университетах Вены, Геттингена и Лейдена. С 1907 по 1912 г. живет в Петербурге, где много общается с русскими физиками и занимается проблемами статистической физики. Результатом этих занятий явилась большая монографическая статья, написанная совместно с женой Т. Афанасьевой-Эренфест и сделавшая имя Эренфеста широко известным. С 1912 г. возглавляет кафедру теоретической физики Лейденского университета.

В истории термодинамики и статистической физики он оставил большой след. Его работы в этой области относятся к обоснованию статистической механики, фазовым переходам этого рода, некоторым вопросам термодинамики.



## Теория вероятностей и статистическая физика

Развитие статистических концепций в физике, особенно в плане методологическом, во многом зависело от состояния теории вероятностей. Естественно, что приемлемой основой в этом отношении мог быть такой математический аппарат, который сочетал в себе хорошо развитый формализм и безусловно удовлетворительную трактовку понятия вероятности с методологической точки зрения.

Уже во времена основоположников статистической механики теория вероятностей была достаточно хорошо разработанной математической дисциплиной. При этом как Максвелл, так и Больцман указывали, что само понятие вероятности объективно, не зависит от степени человеческого знания и, следовательно, статистические закономерности столь же объективны, как и динамические. Эту же точку зрения четко сформулировал и М. Смолуховский в своем посмертно опубликованном докладе «Понятие случайности и о происхождении закона вероятности в физике»:

*«Совершенно ясно, что, поскольку дело касается применения в теоретической физике, все теории вероятностей, которые рассматривают случайность как неосознанную частную причину, должны быть заранее признаны неудовлетворительными. Физическая вероятность события может зависеть только от условий, влияющих на его появление, а не от степени нашего знания»<sup>104</sup>.*

Надо, однако, отметить, что в период разработки статистического обоснования термодинамики во второй половине XIX в. общая теория вероятностей еще недалеко ушла от той стадии своего развития, на которой ее оставили основоположники в XVIII в. Однако стихийно-материалистическое мировоззрение, присущее, например, Больцману, позволило ему правильно ориентироваться в лабиринте еще не отработанных и случайных понятий и определений, господствовавших в то время в этой области математики. Естественно, что когда позже возник вопрос об обосновании статистических концепций в термодинамике, то это могло быть сделано только при наличии достаточно четкого и ясного определения самого понятия вероятности.

В этом отношении прежде всего следует отметить русскую школу теории вероятностей, где благодаря трудам П. Л. Чебышева и А. А. Маркова теория вероятностей уже в 80-х годах превратилась в строгую математическую дисциплину. Найденные русскими математиками важные вероятностные законы (закон больших чисел, предельные теоремы и др.) открывали большие возможности в решении многих статистических задач, в том числе и в области статистической физики. Но достижения русских математиков в этой области по разным причинам плохо были известны среди их западных коллег:

*«Если первые творцы статистической механики в течение ряда десятилетий беспомощно продирались сквозь чащу недостаточно отчетливо осознанных веро-*

<sup>104</sup> УФН, 1927, т. 7, в. 6, с. 131.

ятностных концепций, то в этом в значительной степени повинно их неумение (или нежелание) изучить творения русских математиков» [60].

В последующие годы многими физиками и математиками разрабатывались, по сути дела, позитивистские трактовки как самого понятия вероятности, так и статистических закономерностей в физике. Здесь следует упомянуть А. Пуанкаре, Э. Бореля, особенно Р. Мизеса и др.

### **Развитие математических методов статистической физики**

Развитие статистической механики происходило не только в направлении обоснования ее принципов. Для решения конкретных задач необходима была разработка и соответствующих математических методов, особенно когда выяснились широкие возможности применения статистических методов в других разделах физики. Так, методы решения кинетических уравнений, имеющих большое значение в теории неравновесных процессов, разрабатывались уже самим Больцманом. Позже большой вклад внесли Т. Карлеман, А. А. Власов, Н. Н. Боголюбов и др.

Большие трудности возникали и при вычислении фазовых интегралов, с чем столкнулся уже Гиббс. Первый значительный успех в этом направлении был получен в 1926 г. Д. Дарвином и Р. Фаулером. Метод, предложенный английскими физиками, был достаточно громоздким и неудобным. Поэтому в 30-х годах Г. Урселем и Дж. Майером был применен иной, но также достаточно громоздкий, метод вычисления фазовых интегралов. А. Я. Хинчиным был развит более простой метод, основанный на использовании предельных теорем теории вероятностей. Были разработаны и другие методы. Естественно, что отсутствие достаточно простых и надежных методов расчета значительно тормозило развитие общей статистической теории конденсированных систем. Принципиально новые возможности открылись перед исследователями в связи с привлечением для расчетов задач статистической физики ЭВМ.

В статистической физике, очевидно, как и в других науках, есть еще нерешенные проблемы. В частности, пожалуй, центральной остается по-прежнему проблема о построении такой теории необратимых процессов, на основе которой можно было бы проводить количественные расчеты для любого процесса. Кроме того, и проблему объяснения необратимости путем ее сочетания с обратимостью микроскопических уравнений движения также нельзя считать окончательно решенной.

---

**Часть четвертая**  
**РАЗВИТИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ**  
**И СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ**  
**СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВА И ИЗЛУЧЕНИЯ.**  
**ПРЕВРАЩЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ**  
**И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ**  
**ВО ВСЕОБЪЕМЛЮЩИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ**

---

**ГЛАВА XIV. РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ**

**§ 37. Общие замечания.**  
**Химическая термодинамика до Гиббса**

Уже в работах основоположников термодинамики Клаузиуса и В. Томсона мы встречаемся с попытками исследовать некоторые физико-химические явления термодинамическими методами. Этот факт говорит о том, что эти исследователи, пытаясь выйти за рамки традиционного предмета термодинамики — теории тепловых машин и связанных с ней вопросов — изучением свойств газов и паров, представляли себе в какой-то степени общность и широту основных термодинамических принципов.

С конца 70-х — начала 80-х годов, по существу, возникает процесс превращения механической теории теплоты в общую феноменологическую теорию тепловых процессов и энергетических превращений — термодинамику. Этот процесс начался и происходил достаточно интенсивно, и успехи, полученные здесь в решении конкретных технических, физических и химических проблем на этой основе были весьма обнадеживающими.

В процессе развития термодинамики, по мере расширения диапазона применения ее начал, возникает и определенная дифференциация внутри нее самой. Намечаются определенные направления, привлекающие внимание не только физиков, но и химиков, инженеров, работающих в различных областях науки и техники.

Два таких направления к концу XIX в. определились достаточно четко — это техническая термодинамика и химическая термодинамика. Техническая термодинамика явилась дальнейшим развитием старой механической теории тепла в том виде, какой она предстала в работах Карно, Клаузиуса и В. Томсона. Однако новые открытия и новые успехи в разработке теоретических ее основ позволили решать более сложные технические проблемы.

Второе направление было связано с применением термодинамических методов к исследованию явлений, протекающих в химических и физико-химических системах (химические реакции, растворы, явления на границах фаз, электрохимические явления

и т. п.). Именно это направление и оформилось в дальнейшем в обширную ветвь термодинамики — химическую термодинамику.

Весьма перспективным оказалось применение термодинамики к электрическим и магнитным явлениям, которое систематически началось с 80-х годов и начало которому было положено Клаузиусом и В. Томсоном, а позже к теории упругости и пластичности. В дальнейшем эти направления выделились также в самостоятельные разделы термодинамики.

Что касается молекулярно-кинетической теории и статистической механики, расширивших свои границы несколько позже термодинамики, то здесь также были получены весьма интересные и важные результаты. Достаточно вспомнить хотя бы исследования Д. Друде и Г. Лоренца или работы П. Дебая и П. Ланжевена в области диэлектриков и магнетизма.

Таким образом, процесс превращения механической теории теплоты и статистической механики во всеобщие физические теории лежал через практические применения их в различных областях техники, физики и химии. С другой стороны, важнейшая роль в этом процессе принадлежала и глубоким теоретическим разработкам основ термодинамики и физической статистики.

Фундаментальное значение в указанном процессе имели исследования в области термодинамики и статистики теплового излучения, что привело к качественно новым и далеко идущим результатам.

Ниже в историческом аспекте будет рассмотрено развитие некоторых важнейших направлений термодинамики и статистической физики. Следует при этом отметить, что каждое из этих направлений требует самостоятельного широкого исторического исследования. Поэтому автор остановился лишь на основных этапах, имевших большое значение в развитии физики вообще.

Та область термодинамики, которая позже получила наименование химической термодинамики, оформилась в самостоятельное направление науки в 80—90-х годах XIX в. И это естественно, поскольку основные принципы термодинамики, вначале разработанные применительно к теории тепловых машин, не могли быть сразу перенесены на столь далекую от тепловых машин область, каковой являлись химические явления и процессы.

*«Пути применения термодинамики к химии были еще не ясны, так как предстояло перейти от традиционного предмета термодинамики (движущая сила тепловых машин) к новой области — химическому равновесию»* [23, с. 12].

Выход за рамки своего традиционного предмета в конечном итоге привел к тому, что термодинамика стала *«царствовать более чем над половиной физики»*<sup>1</sup>.

Многие факты и явления, позже органически вошедшие в химическую термодинамику, были известны еще задолго до ее создания. Отметим некоторые из них. Здесь прежде всего следует указать, что учение о химическом средстве в конце XVIII в. стало

<sup>1</sup> Лоренц Г. А. Статистические теории в термодинамике. М., 1935, с. 9.



развиваться в двух направлениях — в виде учения о химическом равновесии и учения о тепловых эффектах химических реакций.

По-видимому, Лавуазье первый высказал мысль о равновесии «химических сил». Развитую теорию химического равновесия мы впервые находим в трудах К. Бертолле. Отвергая метафизическую концепцию неизменного химического сродства, французский химик высказывает замечательную идею, смелую и новую по тому времени: химическая реакция — это процесс подвижного равновесия, где одновременно идут процессы в двух направлениях, и что химическая реакция — это непрерывный и обратимый процесс. Если вспомнить, что в этот же период (конец XVIII — начало XIX в.). Прево развивал свою теорию подвижного теплового равновесия, то можно сказать: общая идея подвижного равновесия овладевала умами передовых естествоиспытателей, сумевших подняться выше укоренившихся понятий и догм и смело ломавших их. Диалектика явлений стихийно овладевала их сознанием.

До середины XIX в. труды Бертолле были единственными, посвященными проблеме химического равновесия. Трудность изучения этого вопроса заключалась в отсутствии количественных характеристик, в частности понятия скорости химической реакции. Это понятие было введено в науку в 60-х годах XIX в. благодаря работам Бертолле, Бунзена, Бекетова и других ученых. Результатом этих исследований явилось установление того факта, что *химическое равновесие — это состояние равенства скоростей прямой и обратной химической реакции*. Позже, в 1862—1867 гг., К. Гульдберг и П. Вааге, физико-химики, профессора университета в Осло, установили «закон действующих масс».

Одновременно с феноменологической теорией химического равновесия развивался и ее молекулярно-кинетический аспект, в соответствии с которым химическое равновесие рассматривалось как состояние с непрерывным обменом атомами между реагирующими веществами. На этой основе химическое равновесие в конечном итоге можно было представить как подвижное динамическое равновесие.

Что касается второго направления — развития учения о тепловых эффектах химических реакций, то оно явилось продолжением классических трудов Лавуазье, Лапласа и Гесса. В последующие годы большой вклад внесли Г. Кирхгоф, установивший формулу зависимости теплового эффекта реакции от температуры, В. Ф. Лунгин и др.

Теория гальванического элемента разрабатывалась Гельмгольцем, В. Томсоном и рядом других физиков. Отметим еще несколько более ранних факторов, сыгравших в дальнейшем свою роль в становлении и развитии отдельных разделов химической термодинамики. В 1803 г. английский химик В. Генри экспериментально установил «закон зависимости давления насыщающих паров от температуры». Дальтон, продолжая исследования своего соотечественника, распространил закон Генри на смеси газов и установил закон парциальных давлений.

Со времени Лапласа внимание физиков и химиков было приковано и к капиллярным явлениям. Были также найдены некоторые известные закономерности явлений абсорбции газов, рассмотрены явления на границах фаз, электрокапиллярные явления и др.

Теория растворов, позже составившая важнейший раздел химической термодинамики, систематически начала развиваться Д. И. Менделеевым с 1860 г.

В 1862 г. Клаузиус в работе «Применение принципа эквивалентности превращений к внутренней работе» сделал попытку применить начало к химическим явлениям. Однако пути и методы такого применения были еще неясны, тем более что химики не знали новой для них науки — термодинамики, а физики были недостаточно знакомы с химией.

Подводя итоги развитию химической термодинамики в начальный период ее развития, А. Я. Кипнис отмечал, что уже в 70—80-х годах

*«становилось ясным, что термохимическая теория и учение о химическом равновесии — две противоречащие друг другу и неполные системы воззрений в вопросе о мере химического сродства. Учение о равновесии, ограниченное законом действия масс, не умело использовать энергетическую характеристику реакций, термохимия же была не в состоянии объяснить равновесие».*

Первые существенные результаты относятся к 70-х годам. Так, в 1873 г. Горстман создал термодинамическую теорию диссоциации, основанную на применении принципа возрастания энтропии. Таким образом, Горстман первый предложил использовать энтропию в качестве критерия равновесия химических систем.

Важные наблюдения были произведены в 1877 г. французским химиком Ф. Раулем, который исследовал изменение температуры кипения и замерзания жидкостей в зависимости от свойств вещества и условий его растворения. В том же году было открыто Пфефером осмотическое давление.

Весьма существенный шаг был сделан Гельмгольцем в 1882—1883 гг. в классической работе «Термодинамика химических процессов» [77, № 124], где впервые был поставлен принципиально важный вопрос о работоспособности химической энергии и способе ее оценки. Здесь же впервые введено понятие свободная энергия и показано, что она является характеристической функцией и при определенных условиях может служить критерием равновесия системы.

*«Подобно тому, — писал Гельмгольц, — как теплота может превращаться в работу частично, так же в случае химических процессов должно быть принято разделение между частью сил химического сродства, способных к свободному превращению в другие формы работы, и частью той, которая может превращаться только в теплоту. Я позволю себе кратко обе эти части энергии обозначить как свободную и связанную энергии» [77, № 124, S. 18].*

Само понятие и термин характеристическая функция были введены французским ученым Ф. Массье в двух работах, написанных в 1869 и 1876 гг. Имя этого исследователя не было, по-видимому, широко известно физикам, но Гельмгольц знал его

работы и ссылался на них. Открытие характеристических функций явилось важным этапом в развитии химической термодинамики, поскольку открывало широкие возможности распространения термодинамических методов на химические системы.

Выше уже говорилось о работах Вант-Гоффа, посвященных химическому сродству. Естественно, что дальнейшее развитие этих работ привело голландского исследователя к проблемам химической термодинамики. В 1884—1887 гг. он завершает свои классические исследования в области кинетики и термодинамики химических реакций, теории разбавленных растворов. При этом он широко пользуется термодинамическим методом циклов, используя метод полупроницаемых перегородок, применяет графические способы анализа химических систем. Используя эти методы, Вант-Гофф в 1885 г. установил аналогию между свойствами разбавленных растворов и идеальными газами и показал, что осмотическое давление разбавленного раствора равно давлению идеального газа, который при температуре раствора занимает одинаковый с ним объем и содержит число молей, равное числу молей растворенного вещества. Это означало, что уравнение состояния разбавленного раствора должно быть аналогичным уравнению идеального газа Клапейрона — Менделеева, т. е.

$$\pi V = RT \sum_1^k N_i,$$

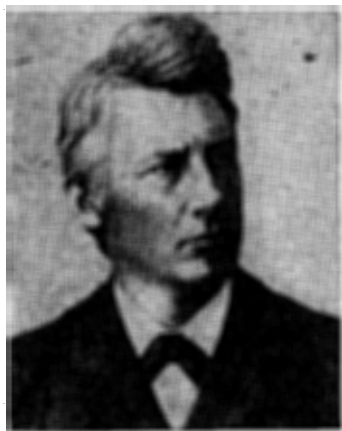
где  $N_1, N_2, \dots, N_k$  — числа молей растворенных веществ,  $\pi$  — осмотическое давление.

Этот результат Вант-Гоффа вызвал много возражений, но проведенные в большом числе экспериментальные исследования полностью подтвердили его. Позже справедливость уравнения состоя-

*Вант-Гофф Якоб Гендрик*  
(1852—1911)

Голландский физико-химик. Образование получил в Дельфте. С 1874 г. доцент в Утрехте, с 1878 г. профессор химии Амстердамского университета, а с 1896 г. — Берлинского университета.

В историю термодинамики вошел как один из основоположников химической термодинамики, в частности термодинамики химических реакций.



ния разбавленных растворов была обоснована и на основе молекулярно-кинетической теории.

В работе «Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов» Вант-Гофф широко использует метод полупроницаемых перегородок для решения задач равновесия газов и разбавленных растворов, который высоко оценивает:

*«Применение начал термодинамики к проблемам равновесия в разведенных растворах в значительной степени облегчается, чтобы не сказать делается единственно возможным при введении представления о процессах, обратимых с помощью полупроницаемой перегородки; последней мы будем называть такую перегородку, которая, пропуская растворитель, например воду, не пропускает растворенное тело»<sup>2</sup>.*

В этой же работе Вант-Гофф описал свой мысленный эксперимент, известный в химической термодинамике как «ящик Вант-Гоффа». С помощью этого эксперимента он обосновал закон действующих масс и более детально исследовал равновесие химических реакций. Таким образом, благодаря Вант-Гоффу разрозненные результаты, полученные Гельмгольцем, Горстманом, Кирхгофом и другими исследователями, оказались взаимосвязанными общими методами. Итоги своих работ Вант-Гофф подвел в нескольких фундаментальных трудах, среди которых наиболее важными являются «Лекции по теоретической и физической химии»<sup>3</sup> и «Этюды по химической динамике»<sup>4</sup>.

В развитие химической термодинамики внес свой большой вклад Планк, давший общий вывод законов химического равновесия в газах и разбавленных растворах в серии работ «О принципе возрастания энтропии» [44, с. 9—102] (1887). Позже, правда, Планк узнал, что его результаты были получены и даже перекрыты Гиббсом. Тем не менее с его именем в термодинамике химических реакций связано важнейшее соотношение между константой равновесия  $K$  и давлением

$$\left( \frac{d \ln K}{dp} \right)_T = - \frac{\Delta V}{RT}.$$

Работы Планка сыграли большую роль в поддержке идей Вант-Гоффа.

Следует отметить и работы Нернста, получившего ряд важных результатов в области электрохимии, кинетики гетерогенных химических реакций и др.

Таким образом, возникала уверенность в том, что методы термодинамики применимы к химическим проблемам и на их основе можно получить весьма важные результаты.

<sup>2</sup> Вант-Гофф Я. Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов. М., 1902, с. 15.

<sup>3</sup> См.: Van't Hoff. Vorlesungen über theoretische und physicalische Chemie. Bd. I—III, 2 Anfl. Braunschweig, 1901—1903.

<sup>4</sup> См.: Вант-Гофф. Этюды по химической динамике. М., 1936.

## § 38. Термодинамика Гиббса

Об огромной роли трудов Гиббса в развитии термодинамики и статистической механики писали многие выдающиеся ученые. Так, американский физик Р. Милликен писал:

*«Гиббс живет потому, что, будучи глубоким, не имеющим себе равных ученым-аналитиком, он сделал для статистической механики и термодинамики то, что для небесной механики сделал Лаплас, а для электродинамики — Максвелл, а именно: он сделал свою область науки почти законченным теоретическим построением» [52].*

Г. Тамман, Н. Винер и многие другие ученые отмечали глубину и стройность гиббсовской теории и ее значение в развитии термодинамики.

Идеи и методы Гиббса начинают занимать видное место в учебной литературе по термодинамике с 20-х годов. В «Курсе термостатики» Ван-дер-Ваальса и Констамма им уделено очень много внимания. Книга Э. Гуггенгейма «Современная термодинамика», опубликованная в 1933 г., целиком основана на методе Гиббса. Гуггенгейм писал в ней:

*«Две наиболее ценные характерные черты метода Вилларда Гиббса, которым я всемерно старался подражать, совершенно отсутствуют в большинстве учебников.*

*Первая заключается в том, что Гиббс пользуется точным прямым аналитическим методом вместо циклов... Вторая — применение химических потенциалов, которые играют основную роль в определении химических равновесий так же, как температура в определении теплового равновесия и давление — в определении равновесия механического»<sup>5</sup>.*

В 1873 г. Гиббс опубликовал две работы: «Графические методы в термодинамике жидкостей» и «Метод геометрического представления термодинамических свойств веществ при помощи поверхностей», в которых показал универсальное значение геометрических представлений в термодинамике, подчеркнув, что этот метод «служит также для демонстрации общих теорем и числовых решений частных задач». С работ Гиббса ведет свое начало так называемая геометрическая термодинамика, методы которой в дальнейшем развивались как им самим, так и другими учеными: Ван-дер-Ваальсом, Розебумом, выдающимся русским металловедом Н. С. Курнаковым и др. А. Б. Млодзиевский написал одну из немногих в мировой литературе монографий, специально посвященную геометрической термодинамике<sup>6</sup>.

В работах Ван-дер-Ваальса успешно сочетался геометрический метод с уравнением состояния реальных газов, что позволило дать наглядную интерпретацию многим явлениям, связанным с фазовыми превращениями. Млодзиевский указывает и на методологическое значение графического метода Гиббса, начало которому было положено еще Клапейроном:

<sup>5</sup> Гуггенгейм Э. Современная термодинамика. М., 1941, с. 12.

<sup>6</sup> См.: Млодзиевский А. Б. Геометрическая термодинамика. М., 1956.

*«Поскольку эти геометрические образы имеют определенный физический смысл и изображают реальные соотношения между материальными телами, их геометрическое исследование приводит к таким же геометрическим положениям, которые имеют определенный физический смысл, т. е. выражают собой определенные законы природы».*

Гиббс впервые провел исследование свойств термодинамической поверхности внутренней энергии как функции энтропии и объема. Он показал, что методом термодинамических поверхностей можно исследовать и наглядно представить многие свойства веществ, включая и критическое состояние. Максвелл очень высоко ценил этот метод Гиббса и писал о нем в своих работах.

Важнейшим достижением Гиббса явилась разработка им общей теории термодинамического равновесия, создание той ветви науки, которая по праву может быть названа гиббсовской химической термодинамикой. Его исследования в этой области публиковались в период 1873—1878 гг. в трудах Коннектикутской академии, а затем обобщены в работе «О равновесии гетерогенных веществ». Это исследование наряду с трудами В. Томсона и Клаузиуса является основополагающим в истории развития термодинамики. Еще и в настоящее время эта работа Гиббса является источником новых идей и направлений.

В указанном труде Гиббса впервые дано развернутое изложение метода термодинамических потенциалов и его применение к анализу равновесия как в общем случае, так и для конкретных систем. Здесь исследованы законы образования новой фазы, сформулировано знаменитое правило фаз, рассмотрены многокомпонентные системы, дана общая теория поверхностных явлений, рассмотрены электрохимические явления и т. п. И все это рассмотрено с точки зрения единого метода, метода Гиббса. Следует отметить, что термин «термодинамические потенциалы» у Гиббса не встречается. Он их называет фундаментальными функциями. Впервые этот термин применил П. Дюгем в 1884 г. в своих работах, где развивались идеи Гиббса<sup>7</sup>.

По-видимому, к методу потенциалов Гиббс пришел самостоятельным путем, не зная о работе Ф. Массье. В 1869 г. Массье опубликовал работу «О характеристических функциях различных жидкостей»<sup>8</sup>, в которой рассмотрел свойства двух функций состояния, названных им характеристическими. Хотя эти функции и не обладали свойствами термодинамических потенциалов, они в значительной мере облегчали решение некоторых термодинамических задач. *«Коль скоро определена характеристическая функция тела — создана термодинамическая теория тела»*, — писал Массье в своей статье. Гиббс с этой статьей познакомился уже после написания своей работы.

Началом развития Гиббсом метода потенциалов послужило

<sup>7</sup> См.: Duhem P. Le potential thermodynamique et ses application on mécanique chinuque. Paris, 1886.

<sup>8</sup> См.: Massieu F. Mémoire sur les founctious caractéristiques des divers fluides et sir la theorie des vapeurs. Compte Rendus, v. 59, p. 858, 1057.

исследование им свойств функции  $\epsilon - T\eta + pV$  ( $\epsilon$  — энергия,  $\eta$  — энтропия). Он обратил внимание на то, что условие устойчивого термодинамического равновесия сводится к равенству нуля вариации этой функции:  $\delta(\epsilon - T\eta + pV) = 0$ . Гиббс пришел к заключению, что экстремальные значения этой функции являются достаточными и необходимыми условиями равновесия в условиях изобарно-изотермического процесса. Эта функция позже была названа изобарно-изометрическим потенциалом. Далее Гиббс установил, что термодинамические свойства системы полностью можно описать еще тремя функциями, обладающими свойствами термодинамического потенциала, а именно: внутренней энергией  $\epsilon$  (адиабатический потенциал), свободной энергией  $\psi$  (изотермический потенциал) и тепловой функцией  $\chi$  (энтальпией). В химической термодинамике Гиббс ввел еще одну функцию  $\mu$ , названную химическим потенциалом. Введя в качестве независимых переменных число граммов компонент, входящих в состав гетерогенной системы, он нашел, что химический потенциал выражается производной от характеристической функции по числу граммов (молей) компоненты при постоянстве других независимых переменных, входящих в данную характеристическую функцию.

После метода циклов Карно — Клаузиуса метод термодинамических потенциалов неизмеримо раздвинул возможности термодинамики в решении конкретных термодинамических задач, связанных с физико-химическими процессами. Плодотворность этого метода была убедительно показана уже в работах Гиббса.

Гиббс понимал, что одни методы термодинамики недостаточны для вычисления термодинамических потенциалов даже в случае простейших систем (например, идеального газа). Для этого необходимо знать молекулярную структуру системы и характер взаимодействия между частицами. Поэтому в своей статистической механике Гиббс разработал метод нахождения статистических аналогов для двух своих фундаментальных функций — изотермического и химического потенциалов. Метод Гиббса для нахождения  $\psi$  в принципе пригоден для любой системы, но возникающие здесь математические трудности практически ограничивают его возможности идеальными системами. Статистический метод расчета термодинамических потенциалов в дальнейшем разрабатывали С. А. Богославский, М. А. Леонтович, Н. Н. Боголюбов и другие исследователи.

Правило фаз явилось первым научным результатом американского физика, получившим широкую известность. Оно открыло новые возможности в решении важных задач в таких областях науки и техники, как химия, металлургия, геология, минералогия и др., т. е. там, где приходилось иметь дело с многофазными системами.

Из развитой Гиббсом теории как частные случаи вытекали многие закономерности. Так, например, вопрос о направлении протекания процесса в системе, подвергшейся воздействию внеш-

них сил, пытался решить Вант-Гофф в 1884 г. В 1884—1887 гг. этот вопрос специально исследовался французским химиком Л. Ле Шателье и немецким физиком К. Брауном. Они нашли общий принцип, в соответствии с которым *«сама природа создает сопротивление всякому изменению данного состояния»* и поэтому при воздействии на данную систему внешних сил в системе обязательно должны возникнуть противодействующие факторы. Принцип Ле Шателье — Брауна вытекал как следствие из общих условий термодинамического равновесия. Сам Ле Шателье узнал об этом в 1886 г. из работ П. Дюгема.

Одна из возможных формулировок принципа Ле Шателье — Брауна гласит: *если термодинамическая система находится в состоянии равновесия, то при действии на нее сил, стремящихся нарушить это равновесие, в системе возникает реакция, препятствующая такому стремлению.*

Следует отметить, что, вообще говоря, ни Ле Шателье, ни Браун не дали достаточно четкой формулировки своему принципу и поэтому в работах последующих исследователей он подвергался дальнейшему анализу. Известный американский термодинамик П. Эпштейн в своем курсе термодинамики писал по этому поводу, что *«формулировка их была... столь туманной, что не допускала однозначного пользования правилом»*. Основываясь на некоторых идеях П. Эренфеста, Эпштейн расчленяет принцип Ле Шателье — Брауна и говорит, что он должен распасться, по крайней мере, на два различных и не связанных друг с другом правила.

Кстати сказать, Ле Шателье — первый переводчик Гиббса на французский язык и искренний почитатель его таланта. Он писал в одной из своих работ:

*«После Сади Карно и Клаузиуса ни одно лицо не сделало такого важного вклада в этой области (в термодинамике.— Я. Г.) и не внесло такого большого числа новых понятий, как Гиббс» [59].*

Отметим еще некоторые результаты Гиббса. Рассматривая свойства трехкомпонентной системы, Гиббс предложил графический способ изображения ее свойств, известный теперь как *«треугольник Гиббса»*. Несколько видоизмененный в 1894 г. Розебом, этот способ получил широкое распространение в физико-химическом анализе. Гиббс дал наиболее общую термодинамическую трактовку критических явлений, определив *«критическую фазу»* как такую, *«в которой исчезает разница между сосуществующими фазами»*. Идей Гиббса в этой области позже были с успехом перенесены на фазовые переходы высших порядков.

Мысль о существовании фазовых переходов второго рода была впервые высказана П. Эренфестом в 1933 г. в одной из последних его работ. Согласно его классификации, фазовые переходы первого рода — это фазовые превращения, при которых плотность и термодинамические функции (энергия, свободная энергия, энтальпия, энтропия), кроме термодинамического потенциала, в точке перехода изменяются скачком. При этом выделяется или поглощается теплота фазового превращения. Фазовыми переходами вто-



рого рода Эренфест назвал такие фазовые превращения, при которых плотность и все термодинамические функции непрерывны, но вторые производные термодинамического потенциала по физическим параметрам системы изменяются скачком.

Возможность обобщения теории Гиббса на фазовые переходы второго рода была исследована В. К. Семенченко в 1947 г., который отмечал в своей работе:

*«К сожалению... почти во всех работах, посвященных термодинамической теории фазовых переходов второго рода начиная с основной работы Эренфеста... выводы Гиббса не использовались, что создало ряд действительных и кажущихся затруднений при развитии этой весьма интересной и широкой проблемы»<sup>9</sup>.*

Общая теория фазовых переходов развивалась Л. Д. Ландау начиная с 1937 г.<sup>10</sup>

Гиббсу принадлежит идея о послойном росте кристаллов, получившая дальнейшее развитие в трудах советских и иностранных ученых (В. Данилов, Т. Гудцов, Г. Тамман и др.). Он рассмотрел также электрохимические явления, свойства пленок и некоторые другие вопросы. Следует отметить, что некоторые результаты, полученные Гиббсом, были независимо от него найдены другими учеными. Так, в 1884 г. русский химик Д. П. Коновалов, исследуя двухкомпонентную систему вода — пар, открыл экспериментально два закона, ранее полученные Гиббсом как следствие общей теории термодинамического равновесия. Эти законы были позже названы «законами Гиббса — Коновалова».

Общая теория термодинамического равновесия была применена Гиббсом и к анализу роста кристаллов. Он нашел условие образования равновесной формы кристалла — минимальность значения поверхностной энергии кристалла. Этот же результат независимо от Гиббса получил другим путем П. Кюри в 1885 г. и позже более подробно исследован русским ученым Ю. В. Вульфом.

Выше уже отмечалось, что термодинамические труды Гиббса публиковались в малораспространенном издании — «Записках Коннектикутской Академии наук и искусств». К тому же они отличались лаконичностью, строгостью стиля, целенаправленностью. К этому следует добавить, что Гиббс писал свои работы весьма абстрактно, на высоком математическом уровне, что было вполне естественно, так как он в совершенстве владел математическими методами исследования. Все это создало мнение о трудах Гиббса как необычайно трудных для чтения и понимания. Характеризуя Гиббса и его труды, известный немецкий физико-химик и историк науки В. Оствальд писал:

*«Он принадлежал всецело к типу осторожных и до щепетильности добросовестных исследователей, долго вынашивающих свои работы, но зато доводящих их до такого совершенства, какое только доступно человеческим силам»<sup>11</sup>.*

<sup>9</sup> Семенченко В. К. Фазовые переходы второго рода и критические явления. — ЖФХ, 1947, т. 21.

<sup>10</sup> См.: Ландау Л. Д. Собрание трудов. М., 1969, т. I.

<sup>11</sup> Оствальд В. История электрохимии. Спб., 1911, с. 47.

Между прочим, В. Оствальд неоднократно утверждал, что именно он первый способствовал европейской известности Гиббса, переводя его работы на немецкий язык. Эта версия затем неоднократно повторялась в историко-физической литературе, посвященной Гиббсу. Однако в цитированной монографии У. И. Франкшурта и А. М. Френке убедительно показано, что в действительности это не так. Оттиски своих первых термодинамических работ Гиббс разослал многим европейским физикам и математикам, в том числе Максвеллу, Джоулю, В. Томсону, Клаузиусу, Гельмгольцу и др., а также редакциям ведущих европейских физических журналов. Одним из первых ученых, высоко оценивших труды Гиббса, был Максвелл, который в своей «Теории теплоты» писал:

*«Профессор Дж. В. Гиббс из Иэльского колледжа Соединенных Штатов, которому мы обязаны исследованиями различных методов представления термодинамических соотношений при помощи плоских диаграмм, предложил чрезвычайно плодотворный метод, а именно исследование свойств любого вещества при помощи поверхности» [60].*

Максвелл собственноручно изготовил модель термодинамической поверхности воды и послал ее в подарок Гиббсу. Максвелл был также одним из первых комментаторов трудов Гиббса и значительно облегчил понимание его результатов.

В последующие годы Гиббс вел обширную переписку с учеными разных стран, в которой поднимал различные термодинамические проблемы. Таким образом, европейские физики познакомились с трудами и идеями Гиббса задолго до той даты, которую называет В. Оствальд. Другое дело, как эти работы воспринимались. Естественно, что первыми разобрались в них физики, особенно те из них, кто занимался проблемами термодинамики. Их высокая математическая подготовка давала возможность вникнуть в подчас сложные и весьма сжатые рассуждения Гиббса. Что касается химиков, то здесь дело обстояло иначе. Химики, как правило, хуже владели математическим аппаратом, а потому многие из них вообще не брались за чтение трудов Гиббса, даже тех, которые имели близкое отношение к химическим вопросам. Об этом писал Оствальд Гиббсу в 1887 г.:

*«Пользуюсь случаем выразить желание моих коллег и мое личное, чтобы Ваш труд (речь идет о монографии «Равновесие гетерогенных веществ» — Я. Г.), являющийся основным в освещении вопросов приложения термодинамики к проблемам химии, стал более доступным. Не могли бы Вы переиздать его в расширенном виде, с приведением характерных примеров, в которых теперь нет недостатка? Должен признать, что Ваше произведение очень трудно, особенно для химиков, редко владеющих математическим аппаратом» [59, с. 221].*

В 90-х годах появляются первые переводы трудов Гиббса на немецкий и французский языки. Так, в 1892 г. благодаря стараниям Оствальда вышел немецкий перевод, а в 1899 г. Ле Шателье издал французский перевод. Среди русских физиков и химиков имя Гиббса стало известно в 80-х годах, а в 90-х годах о нем уже писали и ссылались на его работы выдающиеся русские ученые Д. И. Менделеев, Д. П. Коновалов, И. А. Каблуков и др. На рус-

ский язык труды Гиббса впервые переведены в 1938 г. в связи со 100-летием со дня его рождения.

Как выдающегося физика-теоретика Гиббса высоко ценили его современники и ученые более позднего времени. К приведенным выше оценкам добавим еще две. Г. Тамман, крупнейший физико-химик:

*«Гиббс полностью исходил из принципов термодинамики, существовавших в его время. Но он приложил эти принципы не только к изменению состояния отдельных чистых веществ (как делали другие), а и к смесям двух (или более) веществ. Для этого он вывел новые термодинамические функции, которые привели его к ряду основных теорем, к правилу фаз и к теоремам о критических точках на кривых равновесия; все эти проблемы имеют постоянное значение для экспериментальной химии»* [59, с. 22].

Норберт Винер, основоположник кибернетики, крупнейший математик нашего времени:

*«Виллард Гиббс, один из величайших американских ученых, фактически создал новую научную дисциплину, лежащую в промежуточной области между физикой и математикой... Новая область науки, опирающаяся на понятие вероятности, складывалась в течение значительного промежутка времени, но только работы Гиббса, в которых математически четко были сформулированы основные идеи статистической физики, внесли в это направление полную ясность»*<sup>12</sup>.

Выдающееся значение трудов Гиббса для термодинамики и статистической физики стало ясно вскоре после того, как с ними познакомились европейские ученые, а исследования, основанные на его идеях, стали появляться уже в конце XIX в.

### § 39. Парадокс Гиббса

Остановимся несколько более подробно на одном весьма важном в методологическом отношении результате Гиббса, известном в термодинамике как «парадокс Гиббса». В цитированной выше работе «О равновесии гетерогенных веществ» Гиббс развивает общую теорию смешения газов и исследует изменение внутренней энергии и энтропии в этом процессе. Следует отметить, что функции энтропии Гиббс придавал первостепенное значение, «само понятие о которой связано со вторым началом термодинамики». Исходя из определения энтропии, он получает уравнение энтропии идеального газа, которое (в обозначениях Гиббса) имеет следующий вид:

$$\eta = m [H + c \ln t + a \ln (V/m)], \quad (1)$$

где  $\eta$  — энтропия,  $t$  — температура;  $V$  — объем,  $m$  — масса газа  $H$ ,  $c$ ,  $a$  — константы. Соответственно уравнение состояния записывается в виде

$$p = amt/V. \quad (2)$$

Эти уравнения распространяются Гиббсом на смеси идеальных газов:

<sup>12</sup> Винер Н. Я — математик. М., 1964, с. 128.

$$\eta = \sum_1 [m_1 H + m_1 a_1 \ln t + m_1 a_1 \ln (V/m_1)]; \quad (3)$$

$$p = \sum_1 (a_1 m_1 t_1 / V). \quad (4)$$

По поводу этих последних уравнений Гиббс пишет:

«Уравнение (4) выражает известный принцип, согласно которому давление газовой смеси равно сумме давлений, которые имели бы компоненты этой смеси, если бы они существовали отдельно в том же объеме и при той же температуре. Уравнение (3) выражает сходный принцип относительно энтропии газовой смеси» [60, с. 220].

Согласно Гиббсу, уравнение (3) следует рассматривать как математическое выражение принципа аддитивности энтропии: энтропия газовой смеси равна сумме энтропий составляющих смесь компонент, находящихся в том же объеме и при той же температуре. Здесь следует отметить, что уравнения (3) и (4) у Гиббса стоят рядом неспроста. Безусловно, как это впервые подчеркнул Б. М. Кедров [22], физический фундамент принципа аддитивности энтропии Гиббс видел в законе парциальных давлений Дальтона. Сам Гиббс во многих местах своей работы ссылается на этот закон.

По сути дела, свойство аддитивности энтропии уже непосредственно следовало из ее определения, данного Клаузиусом. Однако Гиббс впервые обратил внимание на важность этого свойства энтропии. Поэтому приведенный выше принцип получил в дальнейшем наименование теоремы Гиббса. Придавая большое значение этой теореме, ряд исследователей, работающих в области термодинамики, в дальнейшем занялись ее более строгим обоснованием. Так, в частности, Планк, используя метод полупроницаемых перегородок (рис. 28, а, б), предложил мысленный эксперимент, в котором проводилось разделение смеси на компоненты обратимо и изотермически, без затраты работы и причем так, чтобы объем каждой компоненты все время оставался равным исходному объему всей смеси. Этот эксперимент он описал в своей «Термодинамике».

Здесь следует подчеркнуть, что «мысленный эксперимент» в истории термодинамики сыграл большую роль, особенно в обосновании ее теоретических принципов. По сути дела, начиная с основополагающей работы Сади Карно, в которой описан первый «мысленный эксперимент», известный как цикл Карно, термодинамические рассуждения, основанные на представлениях о циклах, широко использовались многими физиками. Так, в частности, как мы увидим в дальнейшем, этот метод сыграл большую роль в развитии термодинамики теплового излучения.

Вернемся, однако, к парадоксу Гиббса. Свойство аддитивности энтропии Гиббс применяет к случаю, когда «смешиваются два

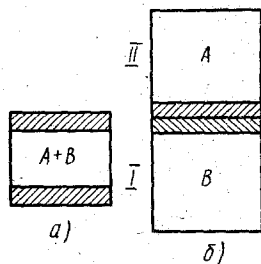


Рис. 28. Обратимое разделение смеси газов по Планку

разных газа, в то время как давление и температура остаются постоянными». Предположим, пишет Гиббс, что количества газов таковы, что каждый занимает вначале половину полного объема  $V$ . Тогда в соответствии с (1) возрастание энтропии будет

$$m_1 a_1 \ln V + m_2 a_2 \ln V - m_1 a_1 \ln (V/2) - m_2 a_2 \ln (V/2) = \\ = (m_1 a_1 + m_2 a_2) \ln 2.$$

Но так как  $m_1 a_1 = pV/(2t)$  и  $m_2 a_2 = pV/(2t)$ , то это увеличение энтропии можно записать как  $(pV/t) \ln 2$ . По поводу полученного результата Гиббс пишет:

*«Замечательно, что значение этого выражения не зависит от рода газа, если количества соответствуют предположенным и смешиваемым газы разных родов. Если мы приведем в соприкосновение две массы одного и того же газа, они тоже смешиваются, но это не вызовет возрастания энтропии» [60, с. 226].*

Этот результат позже получил наименование «парадокса Гиббса». Интересен тот факт, что сам Гиббс не видел в полученном результате парадокса и не видел потому, что

*«...смесь одного и того же рода газовых масс принципиально отлична от смеси газовых масс разных родов». Далее Гиббс пишет: «Но если мы говорим, что не происходит изменения энергии или энтропии, когда две газовые массы одного и того же рода смешаны при сходных обстоятельствах, то мы не подразумеваем, что смешанные газы могут быть разделены без изменения внешних тел. Напротив, разделение этих газов совершенно невозможно. Мы считаем, что энергия и энтропия этих газов масс после смешения остаются теми же самыми, как и до того, когда эти массы были не смешаны, потому что не видим никакой разницы в веществе этих двух масс... Если такие рассуждения и объясняют, почему смесь одного и того же рода газовых масс принципиально отлична от смеси газовых масс разных родов, то все-таки остается не менее замечательный факт, что возрастание энтропии, вызванное смешением разного рода газов, в предположенном нами случае не зависит от природы этих газов» [60, с. 226].*

Следовательно, сам Гиббс связывает парадокс Гиббса с возможностью или невозможностью разделения смеси на компоненты, и такую ситуацию Гиббс не считает парадоксальной<sup>13</sup>.

Уточним формулировку парадокса Гиббса, пользуясь современными обозначениями. Пусть в некотором объеме  $V$  находится смесь двух различных газов с числом атомов  $N_1$  и  $N_2$ . Теорема Гиббса об аддитивности энтропии дает для такой смеси выражение

$$S = kN_1 \ln (V/N_1) + kN_2 \ln (V/N_2).$$

Теперь представим себе два равных объема  $V$ , разделенных непроницаемой перегородкой и заполненных разными газами  $A$  и  $B$ , температуры и давления которых совпадают. Тогда энтропия всей системы

$$S' = S'_A + S'_B = 2kN \ln (V/N),$$

где  $N$  — число атомов каждого из газов. Удаление перегородки приводит к увеличению энтропии, связанному с необратимой диффузией. После установления равновесия каждая компонента занимает

<sup>13</sup> Термин «парадокс Гиббса» был, вероятно, впервые введен О. Видебургом. См.: Wiedeburg O. Ann. d. Phys., 1894, Bd. 53, H. 12.

объем  $2V$  и ее энтропия  $S_A'' = S_B'' = kN \ln(2V/N)$ . Общая же энтропия равна

$$S'' = S_A'' + S_B'' = 2kN \ln(2V/N).$$

Следовательно, увеличение энтропии

$$\Delta S = S'' - S' = 2kN \ln 2$$

и не зависит от природы смешиваемых идеальных газов.

С другой стороны, если оба объема заполнены одним и тем же газом, удаление перегородки не меняет термодинамического состояния системы и не должно вызывать изменения энтропии. Действительно, в отсутствие перегородки число атомов становится равным  $2N$ , а объем  $2V$ . Тогда имеем

$$S' = 2kN \ln(V/N); \quad S'' = 2kN \ln(2V/2N); \quad \Delta S = 0.$$

Таким образом, сколь бы ни были близки различающиеся по своим свойствам газы, при их смешении энтропия увеличивается на одну и ту же величину  $2kN \ln 2$ , в то время как для одинаковых газов увеличение энтропии отсутствует. В этом скачке поведения  $\Delta S$  при переходе от близких газов к одинаковым и состоит суть парадокса Гиббса.

Надо сказать, что в дальнейшем вокруг парадокса Гиббса возникла путаница, как в отношении его содержания, так и в методах решения. Эта путаница в какой-то мере явилась отражением тех сложностей, которые скрывались за простой на первый взгляд формулировкой парадокса Гиббса. Парадокс Гиббса привлек к себе внимание многих выдающихся физиков, работающих в области термодинамики. Среди них мы встречаем М. Планка, Г. Лоренца, П. Дюгема, Я. Ван-дер-Ваальса, позже А. Ланде, И. фон Неймана, а также советских физиков Б. М. Кедрова, В. К. Семенченко, М. И. Подгорецкого и др. Многие из этих авторов искренне верили, что им удалось разрешить парадокс. Однако появление все новых и новых попыток его решения убедительно говорило о том, что проблема не решена окончательно. Столь глубокий и длительный интерес к парадоксу Гиббса, по крайней мере у первых его исследователей, по-видимому, основывался на желании глубже понять физический смысл и свойства столь «трудной» величины, каковой представлялась энтропия. Другие ученые видели в решении парадокса Гиббса средство глубже проникнуть в методологию второго начала, лучше понять роль атомистики в обосновании термодинамических теорий. По мере проникновения в существо проблемы становилось ясно, что с парадоксом Гиббса связаны более тонкие и принципиальные понятия, своими корнями уходящие в глубь микромира. Это обстоятельство подчеркнул Э. Шредингер:

*«Всегда считалось, что «парадокс Гиббса» таит в себе глубокий смысл, однако, то, что он оказался тесно связан с чем-то чрезвычайно важным и совершенно новым, едва ли можно было предвидеть»<sup>14</sup>.*

<sup>14</sup> Шредингер Э. Статистическая термодинамика. М., 1948. Шредингер здесь имеет в виду квантомеханические представления о тождественности.

А. Ланде, по-видимому, первый отчетливо высказал ту точку зрения, что окончательное решение парадокса можно получить, если основываться на квантовой механике. В ряде своих работ он развил эту идею, но не довел ее до конца. Решение «парадокса Гиббса» оказалось тесно связанным с переходом от ошибочного абсолютизированного взгляда на природу тождественности и различимости к взгляду, согласно которому эти понятия отражают только предельные случаи более общей ситуации, когда рассматриваемые газы частично различимы, а частично нет.

Рассматривая парадокс Гиббса в рамках термодинамики, Г. Лоренц и Ван-дер-Ваальс считали, что его разрешить нельзя. Точка зрения Лоренца на парадокс Гиббса достаточно отчетливо изложена в его «Лекциях по термодинамике»:

*«Случай двух идентичных газов нельзя рассматривать как предельный случай системы из двух различных газов. Нельзя отрицать, что это звучит как парадокс. Отсюда и название парадокса для теоремы Гиббса. Бесспорно, результат этот удивителен. Мы можем, впрочем, сказать, что теорема Гиббса... справедлива лишь тогда, когда оба газа хотя бы сколь угодно мало отличны друг от друга, и несправедлива для двух совершенно идентичных газов. Мы можем еще прибавить, что в таком ее виде теорема Гиббса никогда еще не приводила к противоречиям при своем применении»<sup>15</sup>.*

Таким образом, Лоренц четко формулирует суть парадокса Гиббса и фактически считает его неразрешимым в рамках термодинамики.

Ван-дер-Ваальс, констатируя, что «данный парадокс действительно необъясним с термостатической точки зрения», связывает его с, по существу, неверным взглядом на энтропию как неизмеримую величину. Он пишет:

*«Сама энтропия не является непосредственно измеримой величиной, и поэтому мы не можем ожидать разъяснения парадокса Гиббса при помощи измерений; все же, как вскоре увидим, ряд свойств разбавленных смесей как раз связан с той частью энтропии, о которой идет речь в «парадоксе Гиббса», и мы можем ожидать, что эти свойства окажутся поддающимися измерению. Парадокс заключается в том, что принцип, который в общем справедлив совершенно независимо от рода рассматриваемых тел, теряет свою справедливость в том случае, когда оба рассматриваемых тела состоят из одного вещества; казалось бы, с одной стороны, этот парадокс должен был бы распространяться также и на измеримые величины, но, с другой стороны, оказывается, что как раз в этих измеримых свойствах разбавленных растворов мы должны были бы видеть средство для решения этого парадокса, доказав неверность одного из двух кажущихся столь вероятными, но противоречащих друг другу положений»<sup>16</sup>.*

Такая позиция Ван-дер-Ваальса привела его в конечном итоге к утверждению, что величина  $\Delta S$  не играет какой-либо роли для достаточно близких газов и что вообще вопрос о величине  $\Delta S$  при «смешивании» одинаковых газов вообще лишен физического смысла. Обстоятельная критика этой неверной точки зрения дана Б. М. Кедровым [22].

<sup>15</sup> Лоренц Г. А. Лекции по термодинамике. М., 1946, с. 105.

<sup>16</sup> Ван-дер-Ваальс Я., Констамм Ф. Курс термостатики, 1936, т. 2, с. 96.

Парадокс Гиббса рассматривался также с точки зрения статистической термодинамики Шредингером<sup>17</sup>. Эйнштейном [62] и другими авторами, ему, как и вообще парадоксам смешения, посвящена довольно обширная литература, не иссякающая и в настоящее время.

С развитием квантовой механики точка зрения на круг вопросов, связанных с этим парадоксом, претерпела существенные изменения. Смысл нового подхода к «парадоксу Гиббса», берущий свое начало, по-видимому, от работ А. Ланде и развитый в работах М. И. Подгорецкого и В. Л. Любошица<sup>18</sup>, заключается в сведении его к скачку поведения величины  $\Delta S$  при непрерывном сближении некоторых параметров, характеризующих смешиваемые газы. Если возможно такое непрерывное сближение, т. е. если оно не противоречит физическим законам, то парадокс остается. Если же различие между газами может изменяться только дискретно, парадокс исчезает, поскольку нет ничего парадоксального в том, что при дискретном изменении свойств газов свойства смеси меняются дискретно. В ряде случаев может быть физически реализован непрерывный переход от близких газов к абсолютно одинаковым. При этом изменение энтропии непрерывно зависит от «параметра близости» смешиваемых газов и может принимать любые значения в интервале  $0 \leq \Delta S \leq 2kN \ln 2$ .

Указанная точка зрения всесторонне обоснована (см. <sup>18</sup>). В соответствии с общими интерференционными принципами квантовой механики вводится непрерывный «параметр близости» двух частиц — скалярное произведение функций, соответствующих внутренним состояниям смешиваемых газов. Тогда энтропия смешивания  $\Delta S$  оказывается непрерывной функцией степени неортогональности внутренних состояний смешиваемых газов и имеет место непрерывный переход от полной тождественности к полной различимости. Разрыв  $\Delta S$  от перехода близких газов к одинаковым исчезает.

Таким образом «традиционный» подход к парадоксу Гиббса оказался метафизичным, поскольку смешиваемые газы считались либо полностью различимыми, либо полностью тождественными. Соответственно этому полагали, что их можно полностью разделить или разделить полностью абсолютно неосуществимо. Промежуточные же ситуации не рассматривались.

Высказываются и активно защищаются и другие точки зрения. Так, в работе Базарова<sup>19</sup> упор делается на скачок изменения парциальной плотности газа при переходе его от смешения со сколь угодно близким газом к смешению с тождественным газом. Однако такое и подобные ему объяснения ничего не решает, поскольку

<sup>17</sup> См.: Шредингер Э. Статистическая термодинамика. М., 1948.

<sup>18</sup> См.: Гельфер Я. М., Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И. Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. М., 1975.

В этой книге рассмотрены также в историческом аспекте различные попытки решения парадокса Гиббса и приведена обширная библиография вопроса.

<sup>19</sup> См.: Базаров И. П. УФН, 1976, т. 118, с. 439.



разрывность не устраняется, а переносится с одного понятия на другое. Тот же автор в своей книге<sup>20</sup> обсуждает парадокс Гиббса и родственные ему парадоксы практически с таких же позиций.

## ГЛАВА XV. РАЗВИТИЕ УЧЕНИЯ О КРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ ВЕЩЕСТВА И ТЕОРИИ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

### § 40. Первые наблюдения и опыты

#### Общие замечания. Первые наблюдения критического состояния. Опыты Эндрюса

Мы уже видели, что первым объектом, к которому были применены общие термодинамические законы, явились газы. Молекулярно-кинетическая теория также впервые была развита для газообразного состояния вещества. При этом рассматривалась упрощенная модель газа — идеальный газ. Свойствами идеального газа, как мы видели, уже пользовались Майер и Джоуль.

Все эмпирические газовые законы, а также объединенное уравнение газового состояния и его обобщение — уравнение Клапейрона — Менделеева — относились именно к идеальному газу.

Как было показано выше, понятие идеального газа — упрощенной механической модели газообразного состояния — сыграло исключительную важную роль в развитии молекулярно-кинетической теории. На основе этой модели были объяснены многие закономерности теплового движения молекул в газе и выведены макроскопические свойства газа. С понятием идеального газа тесно связаны первые успехи в статистическом обосновании термодинамических закономерностей.

Однако, как мы уже знаем, еще сам Бойль высказал предположение о приближенном характере открытого им газового закона. В конце XVII и в XVIII в. стали появляться первые попытки определить границы действия закона Бойля — Мариотта. Попытки эти не увенчались успехом, поскольку возможности получения высоких давлений в это время были ограничены.

Но уже в первой половине XIX в. в связи с определенным прогрессом в технике получения высоких давлений удалось получить давление в 28 атм; к 1850 г. Наттерер сумел довести давление в стальном канате почти до 3600 атм. При таких высоких давлениях и соответствующем охлаждении ему удалось превратить в жидкое состояние закись азота, а затем перевести его и в твердое состояние. Наттерер нашел во время своих опытов значительное отклонение поведения газа от закона Бойля — Мариотта. (При указанном выше давлении объем газа уменьшился только в 800 раз.)

<sup>20</sup> См.: Базаров И. П. Методологические проблемы статистической физики и термодинамики. М., 1979.

Начиная с 1823 г. Фарадей систематически проводил опыты по сжижению различных газов. Это ему удалось для девяти газов. Позже часть их он превратил даже в твердое состояние. Свои опыты Фарадей производил с помощью охлаждающих смесей.

В 1835 г. Тилорье получил впервые в жидком виде углекислоту, а затем, смешав ее с эфиром, превратил и в твердое состояние, достигнув по тому времени рекордно низкой температуры (около  $-100^{\circ}\text{C}$ ).

Однако некоторые газы, такие, как азот, кислород, водород, не удавалось перевести в жидкое состояние, несмотря на применение высоких давлений и достаточно низких температур. Попытки снижения этих газов привели к важному положительному результату: было показано (Тилорье), что при высоких давлениях поведение этих газов отклоняется от закона Бойля — Мариотта. Таким образом, становилось очевидным, что при высоких давлениях все газы отклоняются от свойства идеальности.

Поскольку оба фактора (высокие давления и низкие температуры), с помощью которых считалось возможным сжижение газов, рассматривались как эквивалентные, то большинство физиков считало, что азот и другие газы не подчиняются общему правилу, они не сжижаются и их следует рассматривать как постоянные газы. Наттерер, по-видимому, первый обратил внимание на то, что для сжижения газов действия одного давления недостаточно.

*«Прежние опыты, — писал он, — сделали почти достоверным, что одним механическим давлением нельзя достигнуть желаемой цели, т. е. обратить постоянные газы в жидкое и твердое состояние»* [53].

Значительно более определенно о причине неудач сжижения «постоянных газов» высказался в 1845 г. Фарадей, указавший, что в опытах

*«температура была все еще слишком высока... В действительности существуют некоторые результаты, полученные с помощью холода, которых нельзя достичь никаким давлением»* [53].

Между тем еще в 1822 г. французский ученый Каньяр де ла Тур произвел наблюдения, которые, как выяснилось позже, имели прямое отношение к вопросу о превращении газообразных веществ в жидкое состояние. Статья, в которой он опубликовал свои наблюдения, называлась «Изложение некоторых результатов наблюдений о совместном действии тепла и сжатия на некоторые жидкости, как-то: воду, спирт, сернистый эфир и бензин». Здесь Каньяр де ла Тур впервые описал явления, получившие позже наименование «критических». Явление заключалось в том, что при достаточно сильном нагревании жидкостей в закрытых трубках они полностью превращались в пар, несмотря на сравнительно небольшое увеличение их объема.

Каньяр де ла Тур определил для исследуемых жидкостей и те температуры, при которых это явление наблюдалось.

В следующем, 1823 г. французский физик продолжал свои наблюдения, описав их в статье «Новая заметка Каньяр де ла Тура

об эффекте, который он наблюдал при одновременном воздействии тепла и сжатия на некоторые жидкости». При этих опытах он заметил, что если известное количество жидкости нагревать до определенной температуры, она остается частью в жидком, частью в газообразном состоянии. Но как только достигается эта температура, смесь делается однородной и граница раздела жидкости и пара (мениск) исчезает. В этот момент содержимое трубки кажется однородным. Наблюдение французского ученого явилось первым в истории физики наблюдением критического состояния вещества.

Фарадей позднее писал по поводу этих наблюдений:

*«Каньяр де ла Тур показал, что при известной температуре жидкость, подверженная достаточному давлению, делается прозрачным паром или газом, имеющим одинаковую плотность с жидкостью. При этой температуре или несколько высшей нельзя ожидать, чтобы какое-либо повышение давления — исключая, быть может, чересчур сильное — могло обратить газ в жидкость. Как ни низка температура — 110°, она, вероятно, выше такой температуры для водорода и, быть может, для азота и кислорода, и тогда никакое сжатие — без совместного охлаждения далее той точки, которая достигнута до сих пор, — не лишило их газообразного состояния» [53].*

Эти слова были написаны Фарадеем в 1844 г. Он был одним из первых ученых, указавших на связь между наблюдением Каньяр де ла Тура и опытами по сжижению газов.

В 1860 г. Д. И. Менделеев, исследуя изменение поверхностного натяжения жидкостей в зависимости от температуры, пришел к выводу, что для каждой жидкости должна существовать такая температура, при которой коэффициент поверхностного натяжения ее превращается в нуль. При этой температуре должно также исчезнуть различие в плотностях между жидкостью и ее паром. Менделеев назвал эту температуру «температурой абсолютного кипения»<sup>21</sup>.

Спустя год, в 1861 г., приступил к своим знаменитым опытам шотландский физик Т. Эндрюс. Результаты первого цикла исследований над процессом сжижения углекислоты были им опубликованы в работе «О непрерывности газообразного и жидкого состояния вещества» (1869). Здесь Эндрюс показал, что газообразное и жидкое состояния вещества являются различными фазами одного и того же состояния. Непрерывным изменением можно одно из них перевести в другое. Переход этот осуществляется у каждого вещества при определенной температуре, которую Эндрюс предложил называть критической температурой. Выше этой температуры вещество находится в одном состоянии, а ниже расслаивается на две фазы с различными физическими свойствами. Эндрюс впервые указал на то, что кажущееся «постоянство» водорода, азота и других газов, которые не удалось превратить в жидкость, есть результат того, что «у них очень низкие критические температуры и их до сих пор не удавалось достигнуть» [63].

<sup>21</sup> Менделеев Д. И. Сочинения. М., 1951, т. V.

После публикации этой работы Менделеев вскоре поместил в «Анналах физики и химии» за 1870 г. статью «Замечания к исследованиям Эндрюса и сжимаемости углекислого газа», где указывал, что введенная английским физиком критическая температура есть не что иное, как открытая им десять лет назад температура абсолютного кипения. Хотя Менделеев и раньше Эндрюса открыл критическую температуру, он никаких важных выводов для физики газов из этого открытия не сделал. Напротив, Эндрюс понятие критической температуры (и вообще критической точки) сделал основным для понимания процесса превращения газа в жидкое состояние. Он заложил экспериментальные основы замечательной физической теории, имевшей огромное значение в последующем развитии учения о жидком и газообразном состояниях вещества.

Эксперименты Эндрюса были выполнены с углекислым газом. Им была разработана специальная аппаратура и методика для проведения этих экспериментов. Взятые для исследования пробы газа помещались в запаянные стеклянные капилляры. Была разработана специальная методика введения газа в капилляр, для того чтобы заполнить его углекислотой без примеси воздуха, Эндрюс пропускал через него  $\text{CO}_2$  в течение суток. После этого один конец капилляра запаивался. Другой конец капилляра вводился под поверхность ртути в сосуде, затем нагреванием из капилляра удалялось некоторое количество газа. При последующем охлаждении капилляра в него входил небольшой столбик ртути, положение которого определяло объем оставшегося газа. Капилляры тщательно калибровались.

Сам опыт заключался в следующем: подготовленный капилляр с газом помещался в специальный аппарат, в котором посредством ввинчивания длинного стального винта можно сжимать воду, доводя давление до 400 атм. Это давление через ртутный столбик передавалось газу, находящемуся в капилляре. Температура во время опытов поддерживалась постоянной.

Анализируя полученные результаты, Эндрюс в рассматриваемой работе пришел к следующим выводам:

1. Углекислый газ (так же как и другие газы) может быть сжижен только при критической температуре.

2. Газ обращается в жидкость в том случае, если при температуре ниже критической он находится при определенном, достаточно высоком давлении. Если температура газа выше критической, то даже при высоком давлении его сжижение невозможно.

3. Процесс перехода газа в жидкое состояние есть процесс непрерывный.

4. Критическая температура углекислого газа равна  $31^\circ\text{C}$ , а критическое давление составляет 76 атм.

Эти результаты позволили Эндрюсу впервые в истории физики дать четкое определение понятиям «газ» и «пар», убедительно доказать непрерывность перехода газообразного состояния в жидкое и определить те условия, когда возможно превратить газ в жидкое состояние.

Эндрюс указывает, что различие между газом и паром

*«до сих пор основывалось на совершенно произвольных принципах. Критическая точка температуры,— пишет он,— дает критерий для отличия газа от пара, если только вообще нужно делать такое различие...»*

*Мы можем определить пар как газ при температуре ниже его критической точки. Согласно этому определению, пар может одним только давлением быть превращен в жидкость... Углекислота будет представлять пар при температуре ниже 31° и газ — выше этой температуры...» [63, с. 15].*

В 1876 г. Эндрюс доложил Королевскому обществу свою вторую работу о газообразном состоянии вещества, в которой он изложил результаты исследований, выполненных за период с 1869 г. За это время Эндрюс значительно расширяет круг исследуемых вопросов и ставит перед собой цель *«разыскать общие законы, которыми определяются физические условия вещества в газообразном и жидком состояниях».*

Пользуясь описанной выше аппаратурой, но несколько усовершенствовав методику проведения самих экспериментов, Эндрюс расширяет диапазон температур и давлений. Если ранее интервал температур составлял от 13 до 48,1 °С, а давление изменялось от 47 до 109 атм, то теперь он варьирует температуры от 6 до 100 °С, а давление от 12 до 223 атм. Это позволило ему достаточно подробно изучить поведение газа и выяснить те условия, при которых газ уже нельзя рассматривать как идеальный. С этой целью он исследует величины коэффициента объемного расширения  $\alpha$  и термического коэффициента давления  $\alpha''$  и приходит к выводу, что они не равны друг другу, как это было принято считать для идеального газа, и являются сложными функциями температуры и объема.

Таким образом, Эндрюс приходит к мысли о необходимости введения в уравнение Клапейрона поправки для того, чтобы оно соответствовало экспериментальным данным. Анализируя свои данные, он заключает, что опытные изотермы достаточно хорошо могут быть описаны уравнением

$$V(1-pV)=C,$$

где  $p$  — внешнее давление,  $V$  — объем, приведенный к давлению в одну атмосферу при каждой температуре опыта,  $C$  — константа.

Дальнейшее развитие исследований в области уравнения состояния реальных газов связано прежде всего с именем Ван-дер-Ваальса, крупнейшего голландского физика второй половины XIX в. Однако прежде чем перейти к рассмотрению этих исследований, посмотрим, как развивалось учение о критическом состоянии вещества после классических работ Эндрюса. Здесь прежде всего следует остановиться на том вкладе, который внесли в это учение русские физики. А этот вклад весьма значителен.

### **Труды русских физиков в области учения о критическом состоянии**

В ряду русских физиков, занимавшихся исследованием критического состояния, имя Менделеева должно стоять первым хотя бы потому, что он задолго до Эндрюса наблюдал это состояние. Здесь следует сразу подчеркнуть (и об этом, как мы увидим, писал

и сам знаменитый химик), что речь идет не о приоритете в открытии критической точки. Сам характер исследований Менделеева и Эндрюса был диаметрально противоположен. В то время как первый отправлялся от жидкого состояния вещества, второй пришел к своему открытию путем исследования газообразного состояния. Таким образом, своими исследованиями они дополнили друг друга, и это в конечном итоге привело уже в конце 70-х годов к достаточно отчетливому пониманию того, что происходит с веществом при достижении им критической точки.

В 50-х годах Менделеев заинтересовался вопросом о том, каков характер изменения коэффициента поверхностного натяжения жидкости (коэффициент сцепления, по терминологии того времени) при изменении ее температуры и как при этом изменяется объемное расширение. С этой целью он произвел ряд опытов, результаты которых были им опубликованы в статье «Частичное сцепление некоторых жидких органических соединений» (1860). Здесь он указывает, что после опытов Каньяр де ла Тура ряд физиков (Вольф, 1858; Дрион, 1859, и др.) указывали на факт исчезновения мениска при нагревании эфира в закрытой трубке, когда достигается некоторая определенная температура, при которой вся жидкость переходит в пар. В статье Менделеев предложил эту температуру называть температурой абсолютного кипения.

Позже в статье «О расширении жидкостей при нагревании их выше температуры кипения» (1861), опубликованной в немецком журнале «Анналы химии и фармации», он уточнил, что следует понимать под этой температурой:

*«За температуру абсолютного кипения мы должны считать температуру, при которой: 1) сцепление жидкости становится равным нулю; 2) скрытая теплота испарения жидкости становится равной нулю и 3) жидкость нацело переходит в пар независимо от давления и объема»<sup>22</sup>.*

Третьей статьей Менделеева, посвященной критическим явлениям, были вышеупомянутые «Замечания к исследованиям Эндрюса о сжимаемости углекислого газа»<sup>23</sup>. Он высоко оценивает опыты шотландского физика, подчеркивая их особый интерес, потому что Эндрюс «начинал опыты с газа, а не с жидкостей, как его предшественники». Менделеев отмечает, что его статья вызвана отнюдь не вопросом приоритета, хотя в ней

*«твердо установлено мною указание на необходимость сильного охлаждения для сжижения газов и некоторые мои права на современное понимание явления «абсолютного кипения». Основная цель статьи — уточнить и исправить некоторые положения в работе Эндрюса, в частности относящиеся к определению различия между жидкостью и газом».*

В 1884 г. Менделеев опубликовал работу «Расширение жидкостей», в которой вновь рассмотрел критические явления. Эта статья вызывала возражения М. П. Авенариуса, главы Киевской школы физиков, изучавших критические явления. Возражения эти

<sup>22</sup> Менделеев Д. И. Сочинения. М., 1947, т. V, с. 172.

<sup>23</sup> См. там же, с. 201.

носили в основном личный характер и были связаны с тем, что Менделеев не указывал в своей работе исследований Авенариуса и его сотрудников. Ответ Менделеева Авенариусу, который он дал в статье «О расширении жидкостей в связи с их температурой абсолютного кипения», для нас интересен с той точки зрения; что великий химик здесь вновь касается своего открытия абсолютной температуры кипения и говорит о признании этого открытия иностранными учёными, в том числе и шотландскими, несмотря на то что они весьма ревностно относились к славе Эндрюса.

Придавая большое значение критическим явлениям, Менделеев посвятил им специальную главу и в своем основном труде «Основы химии».

Как известно, великому русскому химику в 1884 г. Эдинбургским университетом была присуждена почетная докторская степень. Среди перечня заслуг Менделеева перед наукой, давших основание для этого акта, указывалось и его открытие критической температуры. Менделеев писал по этому поводу в указанной выше статье:

*«Что это понятие и другими мне приписывается, я узнал с уверенностью из того, как мотивировал Эдинбургский университет назначение мне степени почетного доктора. В напечатанной брошюре (University of Edinburgh Tercentenary Ceremoniae 17 Aprile, 1884, с. 28) при моем имени указаны мотивы возведения в степень «Doctor of Laws», а именно: «Автор учебника химии и многих других сочинений в научных журналах, понятия абсолютной точки кипения, периодического закона химических элементов и других химических и физических исследований». При краткости всяких характеристик этой брошюры все же шотландские ученые не отказали мне в чести упомянуть между моими произведениями мои исследования о температуре абсолютного кипения. Это тем более трогает меня, что Эндрюс, также шотландец, был главным проводником распространения этих понятий и предложил другое название, а я ясно высказался о том, что не вопросы приоритета заставляют меня сделать несколько замечаний на статью этого ученого, а необходимость некоторых поправок в по-*



Менделеев Дмитрий Иванович  
(1834—1907)

Русский химик. Родился в Тобольске. Образование получил в Петербурге на физико-математическом факультете Главного педагогического института. С 1857 г. доцент Петербургского университета, с 1865 г. там же профессор.

В истории термодинамики остался как автор важных работ, как теоретических, так и экспериментальных, по растворам, капиллярности, критическому состоянию, идеальным газам.

*нятиц, бывшем еще тогда (1870 г.) неясным, о предмете, который ясно был понят мною в 1861 г., как показывает громадный ряд исследований, ныне имеющихся по этому предмету».*

Таким образом, заслуги Менделеева, как пионера в области изучения критических явлений, бесспорны. Интересно отметить, что этот факт отмечается даже в «Истории физики» Розенбергера, книге, как известно, весьма субъективной и тенденциозной, где о заслугах перед наукой русских физиков практически ничего не говорится.

В работах Менделеева и Эндрюса мы должны отметить два важных момента, на которые, естественно, не мог еще обратить внимание Каньяр де ла Тур в своих первых опытах. Это, во-первых, мысль о том, что существование критической точки есть общий закон природы и, во-вторых, что это понятие имеет непосредственное отношение к отклонениям от закона Бойля — Мариотта.

С начала 70-х годов дальнейшие исследования критических явлений пошли по трем направлениям. Первое направление было связано с изучением паров, газов и жидкостей вблизи критического состояния и определением критических точек различных веществ.

Другое направление, на первый взгляд не имеющее прямого отношения к критическим свойствам вещества, возглавляли ученые, изучавшие отношение жидкостей к парам в области температур и давлений, далеких от критических. И наконец, представители третьего направления, основоположником которого можно считать Ван-дер-Ваальса, исходя из общих законов термодинамики и молекулярно-кинетической теории, приняв в качестве исходной определенную гипотезу относительно сил, действующих между молекулами газа и жидкости, разрабатывали общую теорию, на основе которой можно было бы объяснить непрерывность жидкого и газообразного состояний.

Рассмотрим прежде всего исследования группы русских физиков, работавшей в Киеве и возглавляемой М. П. Авенариусом.

Исследования этой группы физиков стимулировались в первую очередь трудами Эндрюса и Ван-дер-Ваальса. Широкий резонанс эти труды получили не только среди киевских физиков. Ученые Москвы и Петербурга в 80—90-х годах прошлого века также уделяли достаточно внимания критическим явлениям.

Группа Авенариуса, состоявшая главным образом из его учеников А. И. Надеждина, В. И. Зайончевского, К. Н. Жука, Ю. Э. Страуса и некоторых других физиков, работала в физической лаборатории Киевского университета.

Отметим некоторые оригинальные работы, выполненные в лаборатории Авенариуса. Последний начиная с 1870 г. занимался исследованием процесса испарения жидкостей, интересуясь, в частности, зависимостью удельной теплоты испарения от температуры. Такую зависимость ему удалось установить эмпирически для нескольких жидкостей. Он нашел, что при приближении температуры жидкости к критической удельная теплота стремится к нулю. Этот факт был им обоснован с достаточной полнотой экспериментально.



В связи с этими исследованиями Авенариус указал на возможность теоретического вычисления критической температуры из выражения для скрытой теплоты испарения<sup>24</sup>. Действительно, поскольку при критической температуре скрытая теплота испарения  $\rho = 0$ , жидкость должна обращаться в пар без затраты работы на преодоление сил сцепления между молекулами. Для тех жидкостей, для которых температурная зависимость  $\rho(t)$  была найдена, критическая температура должна являться корнем уравнения  $\rho(t) = 0$ . Вычисленные таким образом критические температуры хорошо совпадали с найденными экспериментально. Авенариус также установил формулу расширения жидкостей, экспериментально подтвержденную Жуком.

Однако главной заслугой Киевской лаборатории Авенариуса является определение критических параметров ряда веществ, в частности воды. Полученные здесь значения критических температур и давлений считались настолько точными, что вошли в известный физико-химический справочник Ландольта — Бернштейна за 1894 г.

Попытки определения критической температуры воды ведут свое начало еще от цитированной выше работы Каньяр де ла Тура (1822). Его попытка была неудачной вследствие того, что железные сосуды (в частности, ружейные стволы), в которых он производил свои опыты, при нагревании до высокой температуры теряли свою герметичность и оказывались непригодными для опытов. При тех же условиях стеклянные сосуды разъедались водой и ими также нельзя было пользоваться. Французский экспериментатор смог только указать, что «критическая температура воды, видимо, близка к температуре плавления цинка».

Предпринимавшиеся после Каньяр де ла Тура опыты также не были успешными. Таким образом, к началу 80-х годов

*«о величине критической температуры воды мы имели только приближенное понятие, а о критическом давлении этой жидкости было известно только то, что оно должно быть очень высоким».*

Один из наиболее талантливых учеников Авенариуса молодой физик А. И. Надеждин, разработав оригинальный (так называемый весовой) метод определения критических параметров, впервые в 1885 г. определил точно и критическую температуру воды.

Определением критической температуры смеси двух жидкостей занимался О. Э. Страус. В 1880 г., определив критическую температуру смеси спирта с эфиром, он установил формулу, выражающую критическую температуру смеси в зависимости от процентного содержания компонент смеси в растворе и их критических температур. Эта формула имеет вид

$$T_k = \frac{\alpha\tau_1 + \beta\tau_2}{\alpha + \beta}.$$

<sup>24</sup> См.: Poggendorf's Annalen, 1874, Bd. 151, S. 303.

Здесь  $T_k$  — критическая температура смеси;  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — критические температуры компонент;  $\alpha$  и  $\beta$  — их содержание в смеси.

Формула Страуса была подтверждена экспериментально рядом исследователей. Им были также определены критические параметры некоторых органических жидкостей (хлороформа, четыреххлористого углерода, бензина и др.). Ряд экспериментальных работ выполнили и другие сотрудники Киевской лаборатории.

Однако русских физиков интересовали не только экспериментальные исследования, относящиеся к определению критических параметров веществ. Большой интерес они проявляли и к вопросу о свойствах и состоянии вещества вблизи критической точки.

Ван-дер-Ваальс в своей теории критического состояния исходил из представления о том, что в критическом состоянии вещество должно быть однородным, а переход в это состояние происходит тотчас же в момент достижения критической температуры.

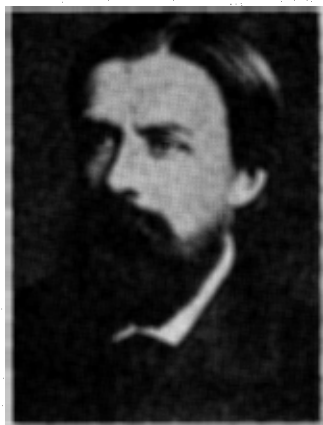
Позже стали появляться экспериментальные работы, авторы которых приходили к иному заключению, а именно, что в критическом состоянии вещество не является однородным. Другие ученые из аналогичных же экспериментов приходили к противоположному выводу. Таким образом, действительная картина того, что происходит с веществом в момент достижения критической температуры, была неясной, накопленный уже довольно значительный экспериментальный материал не приводил ученых к однозначным выводам и требовал дальнейшего уточнения и анализа. В частности, некоторые ученые ставили под сомнение справедливость отождествления той температуры, при которой происходит исчезновение границы раздела между жидкой и газообразной фазами вещества, и критической температурой, определяемой по Эндрюсу, температурой, при которой плотности обеих фаз будут равны.

---

*Столетов Александр Григорьевич*  
(1839—1896)

Русский физик. Родился в г. Владимире. Образование получил в Московском университете, который окончил в 1860 г. С 1862 по 1865 г. работал в Гейдельбергском университете, а также в университетах Геттингена и Парижа. С 1873 г. профессор Московского университета, где организовал современную по тем временам физическую лабораторию и руководил ею до 1882 г. Является также создателем первой в России школы физиков.

В истории термодинамики остался как автор важных исследований в области критического состояния вещества.



Среди русских физиков защитником этой концепции выступил А. Г. Столетов, опубликовавший в период с 1882 по 1894 г. четыре исследования под общим названием «О критическом состоянии тел», где рассмотрел и проанализировал большое количество теоретических и экспериментальных работ.

*«Простая и глубокая мысль Эндрюса,— писал Столетов,— о критическом состоянии тела, разработанная с теоретической стороны Ван-дер-Ваальсом, Клаузиусом и Максвеллом, а с опытной — прежде всего и более всего трудами М. П. Авенариуса и его учеников (Зайончевского, Надеждина, Страуса), затуманивается в последнее время целым рядом «возражений» и «новых» фактов, будто бы побуждающих пересмотреть вопрос и изменить его руководящие положения.*

*Внимательно читая статьи Жамена, Кальете, Вроблевского и других на эту тему, я прихожу к тому выводу, что все высказанные ими возражения теоретического свойства основываются на недоразумениях (иногда весьма наивных), а новые факты отлично укладываются в прежнюю схему и служат ей новыми опорами»<sup>25</sup>.*

Столетов не ограничился критикой и анализом известных работ, а сам с увлечением изучал состояние вещества вблизи критической точки. Для этой цели он разработал свой оригинальный метод исследования критического состояния.

На основании как своих наблюдений, так и в результате анализа многочисленных работ различных авторов он пришел к выводу, что основным критерием, определяющим наступление критического состояния, должно быть равенство нулю удельной теплоты парообразования; равенство же удельных объемов жидкости и пара можно использовать для вычисления критической температуры. Столетов был прав, подойдя к явлению с точки зрения термодинамики. Однако, как справедливо указал Столетову Авенариус, одной термодинамикой здесь нельзя обойтись, если мы желаем глубже проникнуть в сущность проблемы. Необходимо рассмотреть и молекулярно-кинетический аспект проблемы.

Полемика, возникшая по этому поводу между двумя учеными, не привела к согласованию их взглядов. Столетов, по существу, возражал против молекулярно-кинетического рассмотрения критического состояния, полагал (и не без основания), что в условиях путаницы и неразберихи, царившей в этом вопросе, только наглядное и совершенно ясное термодинамическое толкование этого явления может внести на первых порах определенную ясность. Своими работами Столетов во многом способствовал этому, категорически заявляя, что *«идеи Эндрюса правильны и согласуются со всеми известными фактами»*.

Большую роль в выяснении того, что действительно происходит с веществом при достижении им критического состояния, сыграли работы Б. В. Голицына. Так же как Столетов, Авенариус и другие физики, русские и иностранные, Голицын хорошо понимал важность изучения критических явлений для правильного выяснения физической природы жидкого и газообразного состояний вещества

<sup>25</sup> Столетов А. Г. Собрание сочинений. М.—Л., 1939, т. 1, с. 276.

и соотношения между ними. Поэтому интерес к этим явлениям у него не был случайным. Будучи в своем мышлении менее консервативным, чем некоторые из его коллег, Голицын, не связывал себя определенными концепциями и представлениями, принадлежавшими хотя бы и «классикам».

Голицын одним из первых согласился с Авенариусом о необходимости привлечения молекулярно-кинетических представлений для описания критического состояния вещества. В 1890 г. он опубликовал работу «О критической температуре», где поддержал мысль, выдвинутую французскими учеными Кальете и Колардо о необходимости пересмотра общераспространенной теории критического состояния. Указанные физики нашли, производя опыты над сжижением газов, что жидкость может существовать при температуре выше критической и что при критической температуре плотности жидкости и пара не равны между собой. В отличие от Столетова, который считал их исследование «интересным, но неубедительным», Голицын, полагая доводы Кальете и Колардо также «не вполне убедительными», тем не менее считает, что высказанные ими «соображения, освещающая вопрос с совершенно новой стороны, заслуживают, во всяком случае, полного внимания». Голицын в своей работе показывает, что, действительно,

*«при температуре, которую мы называем критической, т. е. в момент исчезновения или появления мениска, плотность жидкости, вообще говоря, должна быть иная, чем плотность ее насыщенного пара».*

Следует отметить, что еще Авенариус указывал на возможную неоднородность вещества в критическом состоянии. Этим, по-видимому, объясняется тот факт, что он, как указывалось выше, предложил определять критическую температуру как такую, при которой удельная теплота испарения жидкости равна нулю, а не как температуру, определяемую равенством плотностей жидкости и

*Голицын Борис Борисович*  
(1862—1916)

Русский физик и сейсмограф. Родился в Петербурге. Образование получил в Петербургской морской академии и Страсбургском университете. С 1891 г. приват-доцент Московского университета, с 1898 г. экстраординарный академик. С 1894 г. профессор Морской академии.

В истории термодинамики получили известность его труды по теории критического состояния и термодинамике излучения.



пара. Надеждин, наблюдая исчезновение мениска вблизи критической точки, обратил внимание на помутнение вещества. Он писал:

*«Уничтожение раздела между паром и жидкостью где-нибудь посредине трубки сопровождается следующими явлениями: за несколько времени до исчезновения мениска жидкость начинает сильно кипеть, но скоро густая муть от пузырьков заменяется родом тумана...»*<sup>26</sup>.

Все эти догадки и наблюдения подтверждались исследованием Бателли, показавшим в 1893 г., что при критической температуре испарение фактически не прекращается, несмотря на то что сцепление между частицами жидкости становится предельно малым. Бателли предложил определять критическую температуру как такую,

при «которой сцепление между жидкими частицами настолько уменьшено, что они уже не сдерживаются вместе, а распределяются по всему пространству» [15].

Голицын приходит к выводу, что если дальнейшие наблюдения подтвердят полученные им результаты, то

*«потребуется расширение и восполнение обычной теории критического состояния. Основой такого обобщения должно быть более детальное изучение молекулярных процессов...»*

*Особые аномалии, наблюдавшиеся различными экспериментаторами, которые с трудом объясняются обычной теорией критического состояния, могут быть вполне удовлетворительно описаны и подтверждены на основе новейших взглядов на молекулярные процессы в жидкости и паре».*

Выводы Голицына оспаривал Столетов, давая подчас им довольно резкую оценку. Однако последний все же не был прав, так как последующие исследования действительно показали, что при переходе через критическую точку наблюдаются некоторые различия в плотностях, исчезающие только при интенсивном перемешивании. Поэтому некоторые из современных физиков считают правильным говорить не о критической точке, а о критической области.

В последующие годы вопрос о состоянии и поведении вещества вблизи критической точки по-прежнему привлекал внимание ученых. Тщательному анализу, в частности, была подвергнута роль объема вещества в наступлении критического состояния. Было показано, что при достижении критической температуры мениск, разделяющий границу между жидкостью и ее паром, исчезал только тогда, когда объем взятого вещества в точности равнялся критическому.

Общая термодинамическая теория критических явлений была разработана Гиббсом в упомянутом выше труде «О равновесии гетерогенных веществ». Вначале он рассмотрел простые системы, находящиеся только под действием гидростатического давления, а затем обобщил результаты на случай многокомпонентных систем. Критической фазой он называет такую, «в которой исчезает разница между сосуществующими фазами». По Гиббсу, критические фазы находятся одновременно на пределе устойчивости

<sup>26</sup> См.: Труды Киевского университета, 1885, с. 69.

как по отношению прерывного, так и непрерывного изменения. Он нашел общие условия равновесия для  $n$  компонент: если в качестве независимых переменных взять энтропию  $\eta$ , объем  $V$  и массы компонент  $m_1, m_2, \dots, m_n$  приняв  $V = \text{const}$ , то получится система уравнений, которая имеет решение, если ее функциональный детерминант равен нулю:

$$R_{n+1} = \left[ \frac{\partial (T, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n)}{\partial (\eta, m_1, m_2, \dots, m_n)} \right]_V = 0,$$

где  $\mu_i$  — химические потенциалы. Это первое уравнение критической фазы — условие устойчивости по отношению к непрерывным изменениям (т. е. без образования новой фазы).

Второе уравнение критической фазы, являющееся условием устойчивости по отношению к прерывным изменениям (т. е. с образованием новой фазы), получится путем замены одной из строк вышеприведенного детерминанта его производными по всем независимым переменным, т. е.

$$\left[ \frac{\partial (R_{n+1}, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n)}{\partial (\eta, m_1, m_2, \dots, m_n)} \right]_V = 0.$$

Если в качестве переменных взять  $p, T, \mu_1, \dots, \mu_n$  при  $m = \text{const}$ , то для однокомпонентной системы общие уравнения Гиббса приводят к известным соотношениям

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T, m} = 0; \quad \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T, m} = 0,$$

которые совместно с уравнением состояния позволяют определить объем, давление и температуру в критической фазе данной однокомпонентной системы.

Несмотря на то что со времени создания гиббсовской теории критических явлений прошло около столетия, она и до сих пор служит источником новых идей в этой области физики. В качестве примера можно сослаться на работы советского физика В. К. Семенченко, который со своими учениками в период 1947—1950 гг. предложил теорию обобщенных критических явлений, основываясь на идеях Гиббса. Он сделал попытку с единой точки зрения объяснить критические явления и явления, происходящие при фазовых переходах второго рода<sup>27</sup>.

В 1914 г. Хейн провел тщательные опыты с углекислым газом и показал, что термодинамическое описание критического состояния является приближенным. Он нашел, что исчезновение мениска наблюдается в границах изменения относительной плотности от 0,735 до 1,269 ее критического значения.

Еще более важными явились опыты Каллендера (1928) по исследованию критического состояния воды. Помещая полностью обезгаженную воду в запаянные кварцевые трубки и нагревая ее до критической температуры, Каллендер показал, что плотность

<sup>27</sup> См.: Семенченко В. К. Фазовые переходы второго рода и критические явления.— ЖФХ, 1947, т. 21.

пара и жидкости различна не только при этой температуре, но и выше ее. Эти результаты позже (1937) были подтверждены опытом с другими веществами.

### Физика низких температур

Установление понятия критической точки оказалось решающим в разработке методики и техники сжижения газов. Стало ясно, что осуществить сжижение газа можно только в области температур и давлений, лежащих за пределами их критических значений, и тем самым подтвердилась догадка Фарадея относительно причин «постоянства»<sup>28</sup> кислорода, водорода и других газов, а также мысль Эндрюса о том, что критические точки этих газов лежат значительно ниже самых низких, известных в то время температур.

16 февраля 1877 г. в химической лаборатории Нормальной школы в Париже в присутствии многочисленной группы ученых Кальете произвел опыт, в котором впервые было осуществлено превращение кислорода в жидкое состояние. Предварительно охлажденный и сжатый до 300 атм газ подвергался внезапному расширению, вследствие чего его температура падала до  $-200^{\circ}\text{C}$ ; в этот момент в стеклянном приемнике появлялся туман — мельчайшие капельки жидкого кислорода (рис. 29). Позже таким же способом Кальете превратил в жидкость азот и водород.

В конце декабря того же года профессор физики Женевского университета Рауль Пикте получил уже заметные количества (несколько кубических сантиметров) жидкого кислорода и водорода.

Еще в больших количествах жидкие газы были получены польскими физиками Э. Вроблевским и К. Ольшевским в период 1883—1885 гг. Необходимая температура была достигнута путем испарения в пустоту жидкого воздуха. Она равнялась  $-220^{\circ}\text{C}$ .

Названные ученые предложили также для получения критических температур использовать эффект Джоуля — Томсона. Этой идеей воспользовался Д. Дьюар — английский физико-химик, получивший этим способом в 1892 г. несколько литров жидкого водорода. В 1893 г. Дьюар изобрел специальные сосуды для хранения сжиженных газов, известные теперь как «сосуды Дьюара».

Позже этим же принципом воспользовался немецкий физик

<sup>28</sup> «Постоянными» называли в первой половине XIX в. газы, не поддававшиеся сжижению.

К. Линде для устройства холодильной машины, с помощью которой можно уже было организовать промышленное получение жидкого воздуха.

В 1908 г. Каммерлинг-Оннес в Лейдене получил жидкий гелий путем охлаждения его ниже точки инверсии с помощью жидкого водорода, кипящего под пониженным давлением.

Принципиально новый метод получения низких температур был предложен Дебаем в 1926 г. и Джоком в 1927 г. Эти ученые воспользовались тем, что при размагничении парамагнетика в адiabатических условиях его температура понижалась. Охлаждая таким образом парамагнитную соль (температура которой предварительно понижалась до возможных пределов), удалось достичь температуры порядка 0,01 К.

В настоящее время физика низких температур выделилась в самостоятельную область науки со своими специфическими экспериментальными и теоретическими методами. Большую роль в ее развитии сыграли труды советских ученых. Блестящие труды П. Капицы по разработке методов и аппаратуры для сжижения газов, открытие сверхтекучести жидкого гелия принесли ему заслуженную известность. Спустя несколько лет после открытия Капицы Л. Ландау создал квантовую теорию жидкого гелия, получившую всеобщее признание. Исследования Капицы и Ландау были выполнены в период 1938—1941 гг.

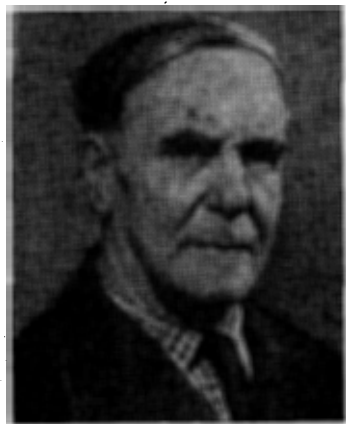
В предвоенные годы проблема жидкого гелия стала одной из центральных проблем физики. Теория сверхтекучести жидкого гелия, развитая Ландау, охватывала широкий круг вопросов, связанных с этой проблемой. Было показано, что особенности жидкого гелия не могут быть объяснены классическими представлениями, но что они могут быть понятны в рамках квантовых представлений. Ландау предсказал, что в жидком гелии (так называемом He II)

---

*Капица Петр Леонидович*  
(р. 1894)

Советский физик. Родился в Кронштадте. Образование получил в Петроградском Политехническом институте, который окончил в 1918 г., и там же начал свою научную деятельность. В 1921 г. был направлен в научную командировку в Англию, где с 1924 по 1932 г. был заместителем директора Кавендишской лаборатории. В 1930—1934 гг. директор Мондовской лаборатории в Кембридже. С 1935 по 1946 г. и с 1955 г. директор основанного им в Москве Института физических проблем.

Капица — автор фундаментальных исследований в области физики низких температур.





должны существовать два вида волн, распространяющихся с различными скоростями: обычные звуковые волны, имеющие скорость  $u=237$  м/с, почти не зависящую от температуры, и волны так называемого второго звука (незатухающие колебания температуры или энтропии), зависящие от температуры. При температуре 2,17 К (так называемая  $\lambda$ -точка) в жидком гелии, находящемся под давлением насыщенных паров ( $\sim 5,03 \cdot 10^4$  Па), происходит фазовый переход второго рода. В  $\lambda$ -точке скорость второго звука равна нулю, а при  $T=0$  она стремится к значению  $u\sqrt{3}$ . В 1944 г. В. П. Пешков обнаружил второй звук экспериментально. Тогда же он предсказал существование второго звука и в твердом теле. Следует отметить, что рост теплоемкости при приближении к  $\lambda$ -точке происходит по логарифмическому закону  $c \sim \ln |T - T_\lambda|$ .

Общая теория сверхтекучести разрабатывалась рядом ученых как в Советском Союзе, так и за рубежом<sup>29</sup>.

## § 41. Развитие теории реальных газов. Исследования Ван-дер-Ваальса

До сих пор рассматривались экспериментальные исследования, связанные с изучением свойств реальных газов. В тесной связи с этими исследованиями стали появляться и теоретические работы, в которых делались попытки на основе известных представлений о природе молекул и молекулярных сил объяснить физическую сущность критических явлений и получить уравнение состояния реального газа.

Выше уже указывалось, что отклонения от закона Бойля — Мариотта были обнаружены вскоре после открытия этого закона. Однако лишь в середине прошлого века были сделаны первые попытки как-то количественно описать эти отклонения путем введения в уравнение Бойля — Мариотта поправок.

Некоторые из полученных таким путем уравнений были приведены выше<sup>30</sup>. Все эти попытки были в достаточной степени случайными и не основывались на сколько-нибудь убедительном теоретическом фундаменте. Еще позже стала очевидной связь между свойствами реального газа и критическими явлениями.

Развитие теории реальных газов можно датировать с момента появления классической диссертации голландского физика Ван-дер-Ваальса «Непрерывность газообразного и жидкого состояния» (1873). Максвелл говорил об авторе этой работы:

*«Он так талантливо и сильно взялся за этот трудный вопрос, что его исследование даст, вероятно, заметный толчок развитию учения о молекулярном строении тел. Несомненно, эта диссертация заставила многих исследователей изучить голландский язык, на котором она написана».*

<sup>29</sup> О работах советских физиков см. в кн.: Развитие физики в СССР. Книга первая, М., 1967.

<sup>30</sup> Сводку большого числа различных уравнений состояния см. в монографии: Вукалович М. П., Новиков Н. Н. Уравнение состояния реальных газов. М.—Л., 1948.

Великий теоретик не ошибся в своем предсказании. Исходя из молекулярно-кинетических представлений, Ван-дер-Ваальс глубоко теоретически обосновал необходимость учета сил взаимодействия между молекулами газа и их собственного объема. На основе этих представлений он впервые получил свое общеизвестное уравнение состояния реального газа, показал глубокую связь между жидким и газообразными состояниями вещества, объяснил их непрерывный переход друг в друга и развил молекулярную теорию критических явлений. В рамках развитой теории получили объяснение опыты Эндрюса и все известные к тому времени экспериментальные факты в области реальных газов. Теория Ван-дер-Ваальса предсказывала также и существование неустойчивых состояний вещества.

Из уравнения Ван-дер-Ваальса вытекала возможность теоретического вычисления критических параметров газа  $V_k$ ,  $p_k$  и  $T_k$ . Если, согласно Ван-дер-Ваальсу, ввести безразмерные (приведенные) параметры состояния  $\varphi$ ,  $\pi$ ,  $\tau$ , определяемые как

$$\varphi = V/V_k, \quad \pi = p/p_k, \quad \tau = T/T_k,$$

то уравнение состояния можно привести к виду, не содержащему коэффициентов  $a$  и  $b$ , зависящих от свойств вещества. Это уравнение имеет вид

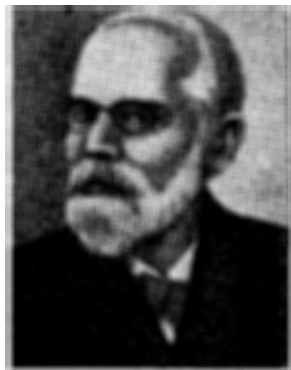
$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\pi.$$

Состояния двух веществ с одинаковыми приведенными параметрами получили наименование соответственных состояний.

Эти идеи Ван-дер-Ваальса легли в основу теории термодинамического подобия, частным случаем которой явился сформули-

*Ван-дер-Ваальс Ян Дидерик*  
(1837—1923)

Голландский физик, профессор Амстердамского университета. Лауреат Нобелевской премии по физике 1910 г. Основные труды — в области теории реальных газов и теории соответственных состояний, заложивших основу метода термодинамического подобия. Развил также общую теорию бинарных смесей и термодинамическую теорию капиллярности. Автор совместно с Ф. Констаммом известного двухтомного труда «Курс термостатики» (первое издание в 1908 г.).



рованный Ван-дер-Ваальсом закон соответственных состояний: *если равны какие-либо два приведенных параметра двух веществ, то равны и их третьи приведенные параметры.* Этот закон получил применение при обработке экспериментальных данных, относящихся к критическим явлениям.

Вскоре после того как физики познакомились с идеями голландского ученого, стали появляться работы, авторы которых ставили своей задачей дальнейшее развитие его идей. С каждым годом количество работ в области теории реальных газов лавинообразно нарастало.

Прежде чем остановиться на тех направлениях, по которым пошло дальнейшее развитие этой теории, небезынтересно вместе с Ван-дер-Ваальсом проследить тот путь, по которому он пришел к своему замечательному открытию.

В нобелевской речи в Стокгольме, произнесенной 12 декабря 1910 г., Ван-дер-Ваальс следующим образом рассказал о тех идеях, которые привели его к уравнению состояния реальных газов:

*«Первый толчок к проблеме всей моей жизни я получил при знакомстве после моих университетских занятий с работой Клаузиуса 1857 г. о роде движения, которое мы называем теплотой... Работа Клаузиуса была для меня настоящим откровением; одновременно мне пришло на мысль; если газ в крайне разреженном состоянии, когда объем настолько велик, что молекулы можно рассматривать как точки, состоит из маленьких телец, находящихся в движении, то само собой понятно, что то же имеет место и тогда, когда объем делается меньше; то же должно иметь место также и в случае крайнего сжатия газа и даже для так называемых жидкостей, которые можно рассматривать как газы при низкой температуре.*

*Мне пришло также в голову, что между газообразным и жидким состояниями материи нет существенного различия... Таким образом, я пришел к мысли о непрерывности...*

*Два обстоятельства, на которые я указывал как на причину того, что в неразреженном состоянии агрегат движущихся частиц не следует закону Бойля; 1) притяжение между частицами, 2) объем самих частиц»<sup>31</sup>.*

Учтя оба этих фактора, Ван-дер-Ваальс вывел уравнение состояния как обобщение уравнения, выражающего закон Бойля — Мариотта:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Весьма важно отметить методологическую сторону исследований голландского ученого, а именно его твердую уверенность в реальном существовании атомов и молекул. В 70-х годах XIX в., как мы помним, атомистическая гипотеза большинством ученых еще не принималась всерьез, не говоря уже о вере в реальность атомов. Ван-дер-Ваальс был в числе тех немногих физиков, которые не разделяли такую точку зрения.

Незнание структуры молекул, — говорил он, — *«отнюдь не вредит нашей вере в их реальное существование. Когда я начинал работать, у меня было такое*

<sup>31</sup> Ван-дер-Ваальс Я. Уравнение состояния. — ЖРФХО, часть химическая, 1911, т. 43.

впечатление, что я почти придерживался этого мнения. И когда я еще в 1873 г. определил их число в грамм-молекуле, их размеры и род движения, я еще больше укрепился в своем мнении; но все же мне приходил в голову внутренний вопрос: не представляют ли молекулы в конце концов лишь умственное построение и вся молекулярная теория не есть ли просто умственное хитросплетение? Я полагаю, что не скажу слишком много, если констатирую, что в настоящее время действительное существование молекул пользуется общим признанием физиков. Многие из тех, кто всего более восставал против этого убеждения, в конце концов примирились с ним, и тому, смею думать, много содействовала моя теория...

Всякий, кому известны труды Больцмана и Вилларда Гиббса, согласится с тем, что физики высокого авторитета держатся того мнения, что только таким путем можно сделать понятными запутанные явления в учении о теплоте<sup>32</sup>.

Уже вскоре после опубликования исследования Ван-дер-Ваальса некоторыми учеными было показано, что предложенное им уравнение не точно, причем предполагалось, что эта неточность есть просто следствие предположения о постоянстве величин  $a$  и  $b$ . Первые попытки улучшения уравнения состояния реальных газов основывались больше на формальных моментах при сохранении основных предпосылок теории Ван-дер-Ваальса. Однако на этом пути существенных результатов получить не удалось.

Принципиально новая идея была выдвинута самим Ван-дер-Ваальсом в 1910 г. — гипотеза об ассоциации газовых молекул. Позже эта идея развивалась и другими авторами.

Иное направление в теории реальных газов развивал Клаузиус, пытавшийся дать обоснование уравнению состояния Ван-дер-Ваальса на основе метода вириала.

Все же это были отдельные попытки, более или менее удачные, не дававшие общего решения проблемы в целом.

Только после создания Гиббсом общей статистической механики появилась возможность построения теории реальных газов. Стало ясно, что статистическая механика содержит все элементы, необходимые для этой цели. Действительно, с точки зрения статистической механики, вывод уравнения состояния сводится к определению свободной энергии системы  $F$  в этом состоянии как функции параметров  $p$ ,  $T$  и  $V$ . Как только эта задача решается, сразу же становится известным и уравнение состояния, поскольку

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T.$$

Таким образом, центр тяжести переносился на отыскание выражения для свободной энергии молекулярной системы при известном законе силового взаимодействия ее молекул. Задача сводится к вычислению статистического интеграла вида

$$F = -kT \ln \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{H(p, q)}{kT}} d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N dp_1 \dots dp_N,$$

<sup>32</sup> Ван-дер-Ваальс Я. Уравнение состояния.— ЖРФХО, часть химическая, 1911, т. 43.

что является далеко не простым делом. Уметь вычислить этот интеграл — значит уметь вывести и уравнение состояния.

Первая попытка вывести уравнение Ван-дер-Ваальса на основе принципов статистической механики была предпринята голландским теоретиком Л. Орнштейном в 1908 г. Его диссертация «Применение статистической механики Гиббса к проблеме молекулярно-кинетической теории», посвященная этой проблеме, стала отправным пунктом других исследований в этой области. Однако в течение довольно длительного промежутка времени никаких существенных результатов получить не удалось вследствие огромных математических трудностей, возникавших при попытках вычисления статистических интегралов.

Упомянувшееся выше исследование Урселя (1927), разработавшего специальный математический метод упрощения этих интегралов, послужило толчком к широкому применению статистической механики к теории реальных газов. В 1937 г. Дж. Майер, пользуясь методом Урселя, получил общее уравнение состояния реального газа. Теорию Майера развил Н. Н. Боголюбов, разработавший в 1937—1945 гг. более совершенный метод решения проблем статистической физики; который привел к общей форме уравнения состояния реальных газов вида:

$$p = \frac{NkT}{V} \left[ 1 + \frac{NB_1(T)}{V} + \frac{N^2B_2(T)}{V^2} + \frac{N^3B_3(T)}{V^3} + \dots \right],$$

где  $B_k(T)$  — функции температуры, вид которых определяется по известному закону взаимодействия молекул газа (так называемые вириальные коэффициенты).

## § 42. Дальнейшее исследование природы критического состояния

Рассмотрим кратко современное развитие теории критического состояния как в термодинамическом, так и статистическом аспектах.

Как указывалось выше, наиболее общая термодинамическая трактовка критических явлений была дана Гиббсом. Идея Гиббса позволили в дальнейшем рассмотреть с термодинамической точки зрения фазовые превращения второго рода, понятие о которых ввел в 1933 г. П. Эренфест. Он формально определил порядок фазового перехода по порядку тех производных термодинамического потенциала, которые испытывают конечные изменения в точке перехода. В случае фазовых переходов второго рода скачки испытывают следующие

производные второго порядка: теплоемкость  $c_p = -T \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)$ , сжима-

емость  $\beta = -\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2} \right)$ , коэффициент теплового расширения  $\alpha = \frac{1}{V_0} \times$

$\times \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial p} \right)$ , где  $\Phi$  — термодинамический потенциал. При этом первые производные остаются непрерывными. Это означает отсутствие выделения или поглощения тепла и изменения удельного объема.

Общая термодинамическая теория фазовых превращений второго рода была разработана в 1937 г. Л. Д. Ландау, который связал фазовый переход второго рода с изменением симметрии системы. При этом Ландау вводит так называемый коэффициент упорядочения и делает предположение, что термодинамический потенциал в точке перехода можно разложить по степеням этого коэффициента. Это позволило ему рассмотреть не только известные случаи фазового перехода второго рода, но и дать общую классификацию всех возможных переходов и их особенностей. Позже Ландау дал термодинамическую трактовку явлениям сверхтекучести и сверхпроводимости. На основе общей теории, развитой Ландау и позже дополненной Е. М. Лифшицем, рядом авторов были рассмотрены важные частные задачи, как, например, переход сегнетоэлектрика в параэлектрик, ферромагнетика в парамагнетик, поглощение звука в точке перехода и др.

Феноменологическая теория фазовых переходов второго рода, устанавливая ряд общих закономерностей, тем не менее не дает сведений относительно механизма такого перехода. Наличие принципиальных трудностей не позволяет в настоящее время создать общую статистическую теорию фазовых переходов, хотя ряд важных результатов был получен как зарубежными, так и советскими физиками. Здесь прежде всего следует отметить работы Я. И. Френкеля, еще в 1925 г. высказавшего несколько идей о физической сущности фазовых переходов.

Расчет термодинамических свойств системы на основе статистической механики предполагает прежде всего выбор определенной модели этой системы, при этом чем сложнее рассматриваемая система, тем проще должна быть ее модель. Это требование, естественно, должно предъявляться и к физическим моделям систем, в которых рассматриваются фазовые переходы. Весьма существен-

---

*Ландау Лев Давыдович*  
(1908—1968)

Советский физик-теоретик. Родился в Баку. Образование получил в местном университете и на физическом факультете Ленинградского университета. Позже стажировался в Англии и Швейцарии, а также в Институте теоретической физики (Копенгаген) у Нильса Бора. До 1937 г. работал в физических институтах Харькова и Ленинграда, затем в Москве, где заведовал теоретическим отделом Института физических проблем. Академик с 1946 г. Лауреат Нобелевской премии по физике 1968 г. В области термодинамики он автор термодинамической теории фазовых переходов второго рода, в области квантовой статистической физики — создатель теории квантовых жидкостей. Ряд его работ имеет прямое отношение к термодинамике и статистической физике.



ный шаг в этом направлении был сделан работой немецкого физика Е. Изинга, опубликованной в 1925 г.<sup>33</sup>

В этой работе Изинг предложил свою модель ферромагнетика и решил задачу об одномерной цепочке с учетом взаимодействия ближайших соседей для любых полей и температур. Следует, однако, отметить, что первые попытки статистического рассмотрения явлений фазового перехода относятся к начальным годам текущего столетия. Основная идея статистического рассмотрения систем многих частиц и фазовых переходов при этом состояла в ведении так называемого «среднего» или «внутреннего» поля. Эта идея была впервые выдвинута еще П. Вейссом<sup>34</sup> в 1907 г. и заключалась в замене сложных парных взаимодействий частиц взаимодействием каждой частицы с однородным внутренним полем. Именно таким образом были построены первые статистические теории магнетиков (П. Вейсс, П. Ланжевен, см. следующую главу) и реальных газов (Орнштейн, 1908).

Дальнейшее развитие статистической теории фазовых переходов было связано во многом с моделью Изинга. Наиболее существенный вклад здесь был сделан в 1944 г. Л. Онзагером<sup>35</sup>, который дал точное решение для двумерной модели Изинга.

*«Работа Онзагера — одна из наиболее оригинальных и удивительных работ нашего времени. Успешное решение столь важной задачи вдохновляет исследователей на поиски точного решения как для трехмерной модели Изинга, так и для более общих моделей»<sup>36</sup>.*

В своей работе Онзагер развил теорию термодинамических свойств плоской решетки, в узлах которой находятся диполи, могущие ориентироваться двумя способами, причем каждый диполь взаимодействует с ближайшими соседями. Важным результатом теории Онзагера является вывод о том, что теплоемкость в точке перехода обращается в бесконечность по логарифмическому закону, симметричному по обе стороны точки перехода. Как показали дальнейшие исследования, этот логарифмический закон сохраняет силу не только для рассмотренного специального случая, но и является достаточно универсальным законом для всех фазовых переходов второго рода. Логарифмический закон поведения теплоемкости был обнаружен и экспериментально при переходе кварца из  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу, а также у некоторых сегнетоэлектриков.

Расчет логарифмической особенности поведения теплоемкости — один из примеров плодотворного применения методов статистической физики к исследованию фазовых переходов. Хотя общая статистическая теория фазовых переходов еще не развита столь же широко, как термодинамическая, полученные результаты в этой области уже являются вдохновляющими. В этом отношении методологическое значение исследования Онзагера весьма велико.

<sup>33</sup> См.: Zeitschrift für Physik, 19, 1925, S. 253.

<sup>34</sup> См.: Weiss P. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. Journal de Physique, 1907, t. 6, p. 661.

<sup>35</sup> См.: Physical Review, 1944, v. 65, p. 117.

<sup>36</sup> Фишер М. Природа критического состояния. М., 1968, с. 91.

Если раньше ставился под сомнение вопрос о применимости статистической механики вообще к изучению фазовых переходов, то решение Онзагером плоской задачи Изинга положило не только конец этим сомнениям, но и показало, что фазовые переходы должны вытекать из точного статистического расчета без каких-либо дополнительных условий.

Следует отметить, что еще в 30-х годах делались попытки рассчитать теплоемкость плоской решетки различными приближенными методами. На рис. 30 приведено сравнение с решением Онзагера (1) решений, полученных в 1934 г. В. Брэггом и А. Виллиамсоном (2), в 1936 г. Г. Бете (3) и позже Крамерсом, Валье и Кикучи (4). Из рисунка видно, сколь неточными явились эти решения. Таким образом, точное решение Онзагером модели Изинга явилось одним из успехов статистической теории фазовых переходов в рассматриваемый период.

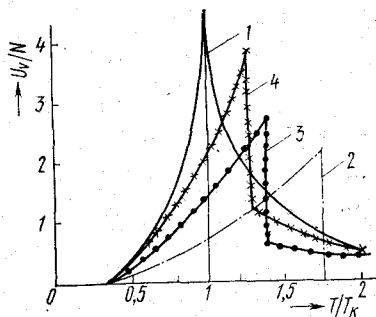


Рис. 30. Сравнение решений модели Изинга

### § 43. Развитие теории жидкого состояния

После работ Ван-дер-Ваальса началось интенсивное развитие теории жидкого состояния. Первоначальные представления основывались на идеях Ван-дер-Ваальса о непрерывности газообразного жидкого состояний вещества. Оба состояния рассматривались как полностью неупорядоченные и различающиеся лишь плотностью молекул.

Однако в 1925 г. Я. И. Френкель указал:

*«Приближенное равенство теплоемкостей вещества в твердом и жидком состояниях свидетельствуют о том, что тепловое движение частиц в жидкостях, так же как и в аморфных твердых телах, представляет собой колебания вблизи некоторых положений равновесия, которые время от времени смещаются на расстояние, сравнимое с межмолекулярным расстоянием»*<sup>37</sup>.

Эта идея Френкеля обратила внимание исследователей на известную близость жидкости и кристаллических твердых тел, что позволило, по выражению Френкеля,

*«объединить друг с другом такие на первый взгляд взаимоисключающие свойства, как твердость и «жидкость», т. е. «текучесть».*

Первая попытка такого объединения на феноменологических основаниях была сделана еще Максвеллом в 60-х годах XIX в. Позже идеи о близости свойств жидкости и твердых кристаллических тел высказывались и другими учеными, в частности П. Дебаем. Эти идеи находили определенное экспериментальное обосно-

<sup>37</sup> Френкель Я. И. Собрание научных трудов. М.—Л., 1958, т. II.



вание в рентгеноструктурных и нейтронографических исследованиях различных жидкостей.

\*Указанные выше идеи породили большое число различных моделей жидкого состояния, представлявших структуру жидкости, как имеющую определенную степень «кристалличности», однако современные представления исходят из непрерывности жидкого и газообразного состояний, правда, на качественно новой основе. Объединение обеих фаз происходит на основе представления об их общем ближнем порядке, степень которого, однако, в обеих фазах проявляется не одинаково вследствие различия в плотности газа и жидкости. Выше критической точки переход от жидкостного порядка к газовому — непрерывный.

Современная теория жидкого состояния описывает структуру жидкости и ее свойства набором функций, распределения положений групп частиц. Эта теория получила развитие в 40-х годах в трудах Н. Н. Боголюбова, Г. Грина, Дж. Кирквуда и др. Ближний порядок в жидкости описывается так называемой бинарной функцией распределения  $F(r_1, r_2)$ , которая зависит от шести переменных, характеризующих рассматриваемую пару молекул. Для однородной атомарной жидкости, находящейся в состоянии покоя, эта функция зависит только от расстояния  $r = |r_2 - r_1|$  между частицами. В этом случае  $F(r_1, r_2) = G(r)$  и называется радиальной функцией распределения. Она может быть определена с помощью рентгено- или нейтронографических данных.

Одна из важнейших задач статистической теории жидкого состояния — определение радиальной функции  $G(r)$  через потенциал  $\Phi(r)$  взаимодействия молекул. Весьма эффективным методом решения этой задачи явился метод Н. Н. Боголюбова, осно-



Френкель Яков Ильич  
(1894—1952)

Советский физик. Родился в Ростове-на-Дону. Образование получил в Петроградском университете, который окончил в 1916 г. С 1921 г. сотрудник физико-технического института и одновременно руководитель кафедры теоретической физики Ленинградского политехнического института.

В истории термодинамики и статистической физики остался как один из основоположников кинетической теории жидкого состояния вещества.

ванный на введении последовательности бинарных функций с последующим определением их из системы интегродифференциальных уравнений, каждое из которых связывает функцию  $F_n$  с функцией  $F_{n+1}$ . В принципе, зная радиальную функцию распределения и вид потенциала, можно получить уравнение состояния жидкости и ее основные термодинамические характеристики. Так, для простых жидкостей в предположении парного взаимодействия между молекулами, которое описывается центральными силами с потенциалом  $\Phi(r)$ , уравнение состояния имеет вид

$$\frac{pV}{kT} = 1 - \frac{2\pi}{3vkT} \int_0^{\infty} \frac{d\Phi(r)}{dr} C(r) r^3 dr.$$

Общая теория жидкого состояния развивалась многими учеными. Однако основоположником современной кинетической теории жидкостей по праву считается Я. И. Френкель, выдающийся советский физик-теоретик<sup>38</sup>.

Многие из идей Френкеля легли в основу разработки статистической теории кинетических свойств жидкости. Дж. Кирквуд в работе «Статистическая теория явлений переноса» доказал, что движение отдельной молекулы жидкости подчиняется известному из теории броуновского движения уравнению Ланжевена

$$m\ddot{x} + h\dot{x} = X(t) + f(t),$$

где  $h$  — коэффициент трения, выражающийся в данном случае через факторы, зависящие от межмолекулярных сил. Теория Кирквуда позволяет найти соответствующие функции распределения из приближенных кинетических уравнений, имеющих вид уравнения Эйнштейна — Фоккера — Планка.

*Боголюбов Николай Николаевич*  
(р. 1909)

Советский математик и физик-теоретик. Образование получил на Украине. Академик. Лауреат Государственной и Ленинской премий. С 1936 г. руководитель кафедры математической физики Киевского Государственного университета им. Т. Г. Шевченко. В настоящее время директор Объединенного института ядерных исследований в Дубне и профессор МГУ им. М. В. Ломоносова.

Автор фундаментальных работ в области современной статистической физики, а также математики, квантовой теории поля, теории колебаний.



Теория Кирквуда явилась значительным прогрессом в статистической теории жидкого состояния, с ее помощью удалось решить многие задачи.

Теория жидкого состояния является частью общей теории конденсированных систем, которая начала интенсивно развиваться в конце 30-х и в 40-х годах. Основная трудность, возникшая в этой области статистической физики, была связана с тем, что вычислительные термодинамических функций конденсированных систем в каждом конкретном случае требовало знания закона взаимодействия между частицами. Упомянутый выше метод Н. Н. Боголюбова, основанный на введении последовательности коррелятивных функций, явился совершенно оригинальным и действенным методом решения статистических задач теории конденсированных систем (особенно эффективных в теории плотных газов) и обобщил все разработанные ранее приближенные теории (Урселла — Майера и др.).

Значение метода Боголюбова далеко выходит за рамки частных задач и является общим методом статистической физики, значительно расширившим ее возможности. Вот что пишет по этому поводу Боголюбов.

*«До сих пор проблемы кинетики никогда не рассматривались с точки динамической теории и их исследование совершалось методами другого типа, типичным для которых можно считать метод, примененный Больцманом для получения кинетического уравнения идеального газа.*

*В этих методах имеется, однако, внутреннее противоречие. С одной стороны, движение молекул трактуется как некоторый случайный процесс и вводится в рассмотрение определенный статистический механизм — механизм бинарных распределений, с другой стороны, входящие в уравнение случайного процесса эффективные сечения рассчитываются из уравнений классической механики. Для квантовой статистики применяются такие же «гибридные приемы» с тем отличием, что эффективные сечения вычисляются по правилам квантовой механики и дополнительно учитываются требования симметрии.*

*Кроме того, метод Больцмана основан на полном пренебрежении корреляций между динамическими состояниями молекул и потому не может быть непосредственно обобщен для получения уравнений более высокого приближения»<sup>38</sup>*

Все эти недостатки устраняются теорией Боголюбова. Применение метода коррелятивных функций к неравновесным процессам позволило Боголюбову на основе динамических уравнений для классической системы материальных точек с центральным законом взаимодействия вывести кинетические уравнения Больцмана, Ландау и Власова, получив при этом критерий справедливости каждого из этих уравнений. Этот же метод позволяет выводить любые кинетические уравнения, исходя из микроскопической модели вещества. Позже независимо от Н. Н. Боголюбова метод коррелятивных функций был разработан М. Борном и Г. Гринном.

<sup>38</sup> См.: Френкель Я. И. Собрание научных трудов. М.—Л., 1959, т. III.

<sup>39</sup> Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М., 1946.

ГЛАВА XVI. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ  
И СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ  
К ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ И МАГНИТНЫМ ЯВЛЕНИЯМ.  
ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

§ 44. Термодинамические методы  
в теории электричества

**Общие замечания. Первые термодинамические теории термоэлектричества. Исследования Клаузиуса и Томсона**

Применение термодинамических методов в химии явилось первым шагом на пути превращения механической теории теплоты в достаточно общую физическую теорию — термодинамику. Вторым, не менее важным шагом, способствовавшим этому превращению, было применение основных понятий и методов механической теории теплоты к такому кругу явлений, как электрические и магнитные. Обширность этого применения и полученные результаты убедительно говорили об общности термодинамических законов и их большой эвристической ценности. Вот те направления, по которым пошло применение термодинамических методов к магнитным и электрическим явлениям: процессы намагничивания, явления термоэлектричества и аналогичные ему явления, свойства диэлектриков, в частности явление электрострикции. Рассмотрим кратко некоторые результаты, полученные во второй половине XIX в. в этих направлениях.

Первые попытки разобраться в сущности явления термоэлектричества и развить его теорию были предприняты в середине 50-х годов, вскоре после открытия второго начала термодинамики.

Длительный разрыв во времени между открытием термоэлектричества (20-е годы XIX в.) и началом его изучения не случаен. А. Ф. Иоффе так объясняет этот факт:

*«Термоэлектрические явления не привлекали к себе внимания физиков. Их затмевала мощная волна электромагнетизма, приведшая Фарадея к открытию электромагнитной индукции. Физика шла к обобщающим законам максвелловской теории; техника — к электрическим машинам. Прошло тридцать лет с момента открытия Зеебека, пока с появлением термодинамики не возник интерес ко всем видам превращения энергии, в том числе и к превращениям тепловой и электрической энергии в эффектах Зеебека к Пельтье»<sup>40</sup>.*

В разработке термодинамической теории термоэлектричества участвовали Р. Клаузиус, В. Томсон, П. Дюгем, Л. Больцман, М. Планк, Г. Лоренц, П. Авенариус и другие физики. Общий подход заключался в применении к этим явлениям термодинамических начал и основных понятий термодинамики.

Еще в 1851 г. В. Томсон в работе «Механическая теория термоэлектричества» отмечал, что «механическая теория теплоты позво-

<sup>40</sup> Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М., 1956.

ляет объяснить сущность открытий Зеебека и Пельтье». Он приходит к заключению:

*«Возникающая в цепи из разнородных металлов э.д.с. при наличии разности температур, а также тепловые эффекты в проводниках при прохождении по ним тока являются следствием общих принципов динамической теории теплоты».*

В. Томсон отмечает принципиальное различие между теплотой Джоуля и эффектом Пельтье — первая не зависит от направления тока в проводнике, в то время как знак эффекта Пельтье изменяется при изменении направления тока на противоположное. Это обстоятельство позволяет В. Томсону заключить, что эффект Пельтье является обратимым процессом.

В 1854 г. В. Томсон опубликовал шестую часть своей «Динамической теории теплоты», целиком посвященную теории термоэлектричества. Эта часть так и называется «Термоэлектрические токи». В этой работе он устанавливает важные феноменологические соотношения между величинами, характеризующими тепловые эффекты, возникающие в проводнике при прохождении по нему электрического тока. В частности, В. Томсон нашел, что между коэффициентом Пельтье  $\Pi$ , абсолютной температурой  $T$  и термо-э. д. с.  $E$  должно существовать соотношение:

$$\Pi = TE.$$

Количество выделенного тепла пропорционально силе тока  $I$ , причем коэффициентом пропорциональности является коэффициент Пельтье:

$$Q = \Pi I.$$

Далее Томсон показал, что разность  $\frac{\partial \Pi}{\partial T} - E$ , вообще говоря, может быть отлична от нуля. Это означает, что в дополнение к теплоте Джоуля и теплоте Пельтье можно ожидать еще одного теплового эффекта, если вдоль проводника, по которому протекает ток, существует перепад температур. В этом случае, говорит Томсон, в дополнение к теплоте Джоуля в объеме проводника выделяется или поглощается в зависимости от направления тока некоторое количество теплоты. Предсказанный Томсоном эффект получил в дальнейшем наименование эффекта Томсона. Исходя из термодинамических соображений, он нашел, что количество теплоты, выделенное в этом эффекте, будет пропорционально температурному перепаду и силе тока, т. е.

$$Q = \sigma (T_1 - T_2) It,$$

где коэффициент пропорциональности  $\sigma$  в дальнейшем получил наименование коэффициента Томсона.

Согласно общей теории, развитой Томсоном, абсолютная термо-э. д. с.  $E$  связана с коэффициентами  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  проводников, образующих термопару, соотношением

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T}.$$

Эффект Томсона был экспериментально обнаружен французским физиком Ф. Леру в 1867 г.

Найденные Томсоном количественные соотношения между коэффициентами, характеризующими различные термоэлектрические явления, были вскоре подтверждены экспериментально рядом исследователей (Ж. Беккерелем, Леру, Бателли, Лехером и др.).

В рассматриваемой работе Томсон впервые предложил сопоставить работу термопары с работой идеальной тепловой машины, в которой горячий спай играл роль нагревателя, а холодный — холодильника. Такой термодинамический подход к явлениям термоэлектричества лишней раз показывал плодотворность этого метода. В частности, он открывал возможность оценки коэффициента полезного действия термопары. Естественно, что феноменологическая теория не давала ответа на многие вопросы, возникавшие в процессе исследования термоэлектрических явлений. В частности, оставался невыясненным механизм возникновения абсолютной термо-э. д. с. (т. е. коэффициент термо-э. д. с. термопары). Это стало возможным только после развития электронной теории Друде — Лоренца:

В. Томсону принадлежит также попытка применения термодинамики к анализу тепловых явлений, связанных с магнетизмом. Эти вопросы он рассмотрел в опубликованной в 1878 г. работе «О термоупругих, термомагнитных и пироэлектрических свойствах материи».

Много исследований по термоэлектричеству выполнил Клаузиус, посвятивший этому вопросу ряд мест во втором томе своей «Механической теории тепла».

Клаузиус, так же как и В. Томсон, разрабатывая механическую теорию теплоты, отнюдь не ограничивался развитием одних основ этой теории. Он сочетал анализ общетеоретических вопросов, относящихся к физическому обоснованию второго начала термодинамики, с его применением к решению различных частных задач. Не прошел Клаузиус и мимо термоэлектрических явлений, приступив к их термодинамическому анализу спустя два года после Томсона.

Клаузиус прежде всего попытался разобраться в механизме самого явления, понять причины возникновения термо-э. д. с. Его точка зрения сводилась к тому, что тепловое движение частиц проводника приводит к появлению разности потенциалов, возникающей вследствие разъединения разноименных электрических зарядов. Образовавшийся при этом двойной слой уравнивает действие теплового движения. При достаточно малой электродвижущей силе можно пренебречь выделением джоулевой теплоты в проводник и считать процесс обратимым. К такому процессу применимо второе начало термодинамики. Именно в таком плане Клаузиус и рассмотрел впервые в 1853 г. явление термоэлектричества в работе «О применении механической теории теплоты к термоэлектрическим явлениям».

В своих работах по термоэлектричеству Клаузиус допустил

и некоторые ошибки, несмотря на в общем-то верный подход. На некоторые из них обратил внимание М. Авенариус, также занимающийся теорией термоэлектрических явлений<sup>41</sup>.

В 80—90-х годах XIX в. опытным путем было показано, что процессы намагничивания также связаны с тепловыми эффектами. Так, например, открытие в 1880—1882 гг. магнитного гистерезиса, сделанное независимо друг от друга Э. Варбургом и Д. Эвингом, показало, что с намагничиванием твердых магнетиков связано превращение части работы намагничивания в теплоту.

В 1895 г. П. Кюри экспериментально исследовал зависимость магнитной восприимчивости от температуры для различных магнетиков и нашел, что у диамагнетиков магнитная восприимчивость  $\chi$  почти не зависит от температуры, в то время как у парамагнетиков она обратно пропорциональна абсолютной температуре, т. е.

$$\chi = C/T,$$

где  $C$  — постоянная, названная константой Кюри. Исследуя ферромагнетики, Кюри обнаружил, что при некоторой характерной температуре  $\Theta$  ферромагнетик превращается в парамагнетик. Как было показано позже, этот переход представляет собой один из случаев фазовых превращений второго рода и обусловлен скачкообразным изменением свойств симметрии вещества.

Как в работах В. Томсона и Клаузиуса, так и в работах их современников и учеников тепловые эффекты, связанные с электрическими и магнитными явлениями, изучались феноменологически. Естественно, что много пути в то время и не существовало, хотя, как мы видели, Клаузиус и пытался проникнуть в механизм явления. Естественно, что физический смысл коэффициентов, которые появлялись в приведенных выше феноменологических соотношениях, можно было найти только после проникновения в микромеханизм явления. Это стало возможным на основе электронной теории.

### Развитие термодинамической теории диэлектриков

Общая теория диэлектриков развивалась начиная с Фарадея многими первоклассными физиками: Максвеллом, Гельмгольцем, Кирхгофом и др. Фарадей первый высказал гипотезу, согласно которой диэлектрик должен находиться в поле в особом состоянии натяжения, стремясь сократиться в направлении, совпадающем с направлением силовых линий, и расшириться в направлении, перпендикулярном этим линиям. Изменение объема диэлектриков в электрическом поле было исследовано экспериментально рядом авторов — Квинке, Варбургом, Блондло и др. Методами электростатики и теории упругости вопрос о расширении диэлектриков был исследован Р. Клаузиусом и Л. Больцманом.

Во всех указанных работах исследовались главным образом упругие (механические) и электрические свойства диэлектриков.

<sup>41</sup> См.: Авенариус М. О термоэлектричестве. Спб., 1864.

Вопрос же об изменении их тепловых свойств и величин, характеризующих эти свойства при поляризации диэлектриков, был исследован очень мало. Естественно, возникла мысль применить для этой цели основные законы механической теории теплоты. Первая такая попытка была сделана немецким физиком Васмутом в 1882 г. в работе «О применении механической теории теплоты к процессам намагничивания». Адлер получил общее уравнение энергии тела, находящегося в магнитном и электрическом полях, и применил полученные результаты к объяснению опытов Квинке. Г. Лоренц посвятил газообразным диэлектрикам специальную работу «Применение второго начала механической теории тепла к термоэлектрическим явлениям», в которой рассмотрел влияние заряда на теплоемкость и давление идеального газа, находящегося в электрическом поле. Какой-либо зависимости между ними он не обнаружил. Следует также отметить «Лекции по электричеству и магнетизму» П. Дюгема, в которых тепловые свойства диэлектриков были рассмотрены с точки зрения механической теории теплоты.

Заметный шаг вперед в термодинамической теории диэлектриков, в частности электрострикции, был сделан Б. Б. Голицыным в его диссертации «Исследования по математической физике» (1895), первая часть которой называется «Общие свойства диэлектриков с точки зрения механической теории теплоты». Голицын провел широкие теоретические исследования явления электрострикции, а также термических величин диэлектриков, находящихся в электрическом поле, и получил ряд интересных результатов. Здесь следует отметить, что одной из причин острой дискуссии, возникшей вокруг диссертации Б. Б. Голицына, был именно вопрос о его теории диэлектриков. Не вдаваясь в детали этого печально известного спора<sup>42</sup>, отметим, что выступившие в качестве оппонентов А. Г. Столетов и А. П. Соколов дали резко отрицательный отзыв, указав, в частности, что Голицын свои вычисления

*«мог бы значительно сократить и оживить, если бы он был знаком с методом свободной энергии Гельмгольца или с теми характеристическими функциями, которые введены в термодинамику Массье и Дюгемом. Большинство тех величин, которые кн. Голицын вычисляет с таким трудом по своему устарелому и неповоротливому методу, могут быть написаны сразу как частные производные по тем или другим параметрам от свободной энергии F. Таковы, например, удельные теплоты диэлектрика при различных условиях, коэффициенты термического расширения, изменения температуры при адиабатных условиях и пр.»<sup>43</sup>*

Однако как бы то ни было, в работе Голицына, по сути дела, впервые термодинамическая теория диэлектриков получила широкое развитие.

*«Теория диэлектриков Голицына содержала прогрессивную идею взаимодействия электричества с веществом, она была необходимой для перехода от*

<sup>42</sup> См. например: Зюков П. И. К дискуссиям по работам Б. Б. Голицына [8, с. 400].

<sup>43</sup> Столетов А. Г. Собрание сочинений, т. I, с. 430.



*электрострикционных теорий XIX в. к электронным теориям диэлектриков начала XX в. Она открыла одну из первых страниц термодинамики диэлектриков. Дискуссия же помешала дальнейшему развитию теории Голицына».*

Таким образом, мы видим на примерах развития приложений механической теории теплоты к электрическим и магнитным явлениям, как во второй половине XIX в. эта теория выходила за рамки своего традиционного объекта (тепловых машин, газов и паров) в области физики, весьма далекие от этих объектов, и превращались в общую физическую теорию — термодинамику.

## § 45. Статистические методы в электронной теории

### Электронная теория и статистика

Глубокое проникновение атомистики во все теоретические концепции физиков восходит еще к началу XIX в. Мы проследили одну сторону этого процесса — развитие молекулярно-кинетических представлений о природе теплоты. Другое направление этого процесса, не менее важное, чем первое, связано с проникновением атомистических представлений в область электрических и магнитных явлений. Завершением этого процесса явилось создание электронной теории, применение статистики к которой позволило решить ряд важных физических проблем. Не имея возможности подробно остановиться на истории развития этого направления, отсылаем читателя к специальным работам<sup>44</sup>, а здесь укажем лишь на некоторые моменты этого развития.

Первый успешный набросок электронной теории проводимости был дан немецким физиком П. Друде в работе «К электронной теории проводимости металлов». Друде высказал гипотезу о наличии в металлах свободных электронов, поведение которых аналогично поведению совокупности молекул идеального газа. Поэтому, согласно Друде, свойства «электронного газа» можно описать с помощью понятий молекулярно-кинетической теории: длины свободного пробега, тепловой скорости электронов, теплоемкости газа и др. На основе этих представлений Друде успешно объяснил некоторые экспериментальные закономерности (например, закон Видемана — Франца), нашел коэффициент электропроводности металлов, а также сумел объяснить такие явления, как контактная разность потенциалов, термоэлектричество, термоэлектронная эмиссия.

Дальнейшее развитие электронная теория получила в работах Г. Лоренца, подытоженных в его классическом труде «Теория электронов». Рассмотрим основные идеи теории Лоренца в том виде, как они изложены в «Теории электронов».

Давая краткий обзор достижениям электронной теории, Лоренц писал в своей книге:

<sup>44</sup> См.: Дуков В. М. Об истоках электронной теории. — В кн.: Вопросы истории естествознания и техники, 1960, вып. 9.

«Электронную теорию следует рассматривать как распространение на область электричества молекулярной и атомной теории, которые уже оправдали себя во многих областях химии и физики. Как вся атомистика, так, в частности, и электронная теория, естественно, встречают неблагоприятное отношение со стороны некоторых физиков, которые предпочитают прокладывать свой путь через новые и неисследованные области, следуя широким, торным научным путем в виде законов термодинамики, или приходят к важным и красивым результатам, ограничиваясь простым описанием явлений и их взаимных соотношений при помощи системы подходящих уравнений. Никто не может отрицать, что эти методы имеют свою прелесть и что, следуя им, мы все время чувствуем под собой твердую почву, тогда как в молекулярных теориях слишком предприимчивый физик часто рискует потерять дорогу или отклониться от нее в погоне за каким-нибудь ложным призраком успеха.

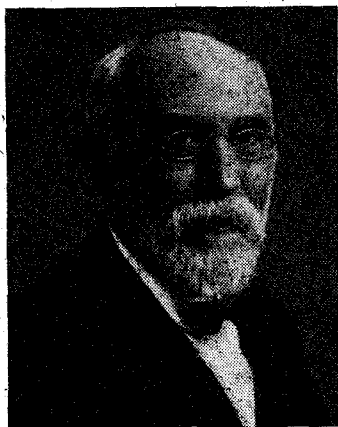
Мы не должны забывать, однако, что эти молекулярные гипотезы могут гордиться некоторыми результатами, которых никогда нельзя было бы достигнуть методами чистой термодинамики или при помощи уравнений электромагнитного поля в их самой общей форме,—эти результаты хорошо известны всем, изучавшим кинетическую теорию газов, теорию разбавленных растворов, электролитическую теорию и теорию возникновения электрического тока путем переноса ионов»<sup>45</sup>.

Таким образом, основная идея Лоренца состояла в введении атомистических представлений в феноменологическую теорию Максвелла аналогично тому, как это было сделано Клаузиусом и Больцманом по отношению к феноменологической теории теплоты. Именно Лоренц полагает, что в электромагнитное поле следует ввести электрические заряды, которые необходимо рассматривать как источник поля. В свою очередь, поле будет воздействовать на эти заряды. При этом Лоренц полагал, что поля существуют внутри вещества в пустых промежутках, разделяющих наэлектризованные частицы и даже внутри этих частиц. Развивая далее свою концепцию, голландский ученый впервые в истории физики вносит статистические представления и в электронную теорию. По мнению Лоренца, электромагнитное поле внутри веще-

*Лоренц Гендрик Антон*  
(1853—1928)

Голландский физик. Родился в Арнеме (Голландия). Образование получил в Лейденском университете, который окончил в 1875 г. С 1878 по 1928 г. бессменный профессор теоретической физики этого университета. С 1923 г. директор исследовательского института в Гарлеме (близ Лейдена). Лауреат Нобелевской премии по физике 1902 г.

В истории термодинамики и статистической физики Лоренц остался как автор важных работ по теории излучения, кинетической теории электронного газа, а также ряда методологических исследований по второму началу термодинамики и смежным вопросам.



ства, существование которого следовало из теории Максвелла и которое изменяется, вообще говоря, достаточно медленно, следует рассматривать как некоторый усредненный эффект в макроскопическом масштабе: поле Максвелла представляет собой среднее значение «истинных полей», существующих между наэлектризованными частицами или в самих частицах и очень быстро изменяющихся в масштабе атомов. То же относится к зарядам и токам, которые следует рассматривать как некоторый усредненный эффект, вызванный дискретной структурой электричества. Подобный подход позволил Лоренцу ввести в свою теорию микроскопические величины, поведение которых должно описываться уравнениями, аналогичными уравнениям Максвелла.

Мы видим, таким образом, что глубокие исследования Больцмана и Гиббса в области статистической механики показали ее огромные возможности в выяснении внутреннего механизма физических явлений, в обосновании феноменологических закономерностей. Несмотря на острую идеологическую борьбу между приверженцами и противниками атомистики, последняя из области учения о теплоте постепенно проникает в теорию электричества и магнетизма, захватывая там одну позицию за другой. Расширение области применения статистической механики превращало ее в общую физическую теорию.

#### **Применение статистики Максвелла — Больцмана к проблемам магнетизма. Работа Ланжевена**

Выше были рассмотрены некоторые особенности электронной теории применительно к учению об электропроводности. Что касается магнетизма, то, как указывалось, к концу XIX в. были разработаны феноменологические теории намагничения, основанные на принципах термодинамики. Естественно, что основной недостаток термодинамического метода — невозможность выяснения механизма процесса и количественной теоретической оценки констант — оставался в силе и в этом случае.

Замечательному французскому физическому П. Ланжевону принадлежит первая попытка применения классической статистики Максвелла — Больцмана к проблемам магнетизма<sup>46</sup>. В 1905 г. он опубликовал свою известную теорию парамагнетизма, которую затем через несколько лет (в 1911 г.) доложил Сольвеевскому конгрессу в докладе «Кинетическая теория магнетизма и магнетоны». Следствием этой теории явилось объяснение закона Кюри и выяснение физического смысла входящей в него константы. Ланжевен подчеркивал, что термодинамическими методами нельзя решить проблему магнетизма, что только кинетическая теория позволяет проникнуть в механизм явления.

В своем обзоре «Физика электронов», отмечая успехи электронной теории в объяснении явлений электричества, излучения и

<sup>45</sup> Лоренц Г. А. Теория электронов. М., 1934.

<sup>46</sup> См.: Ланжевен П. Избранные произведения. М., 1948.

радиоактивности, Ланжевен подчеркнул также, что именно благодаря электронной гипотезе можно

*«найти для пара и диамагнетизма совершенно ясные интерпретации, которые требуются согласно законам, установленным экспериментальным путем П. Кюри.»*

*Парамагнетизм, т. е. ослабленная форма ферромагнетизма, изменяется обратно пропорционально абсолютной температуре, в то время как диамагнетизм... показал себя почти независимым от температуры. Теория, которую я предлагаю, позволяет полностью отдать отчет в этих двух фактах.»*

Рассмотрим идеи Ланжевена в том виде, как они были доложены Сольвеевскому конгрессу. В обоснование своей теории он говорил:

*«Согласно теории, каждая молекула вследствие особых токов обладает магнитным моментом  $\mu$ .*

*Если бы все частицы одной грамм-молекулы, число которых равно постоянной Авогадро  $M$ , были ориентированы параллельно друг другу, то магнитный момент для грамм-молекулы выразился бы величиной*

$$I_0 = \mu M,$$

*соответствующей абсолютному насыщению.*

*Этой параллельной ориентации оказывает сопротивление беспорядочное тепловое движение...»*

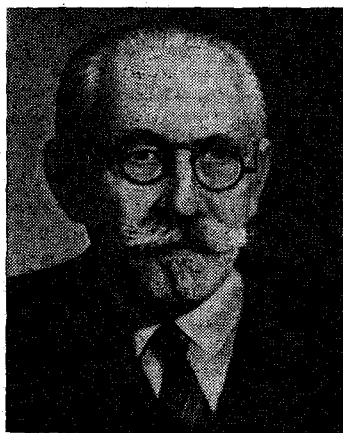
При наличии внешнего поля  $H$  преобладает ориентация, для которой магнитная ось молекулы параллельна этому внешнему полю. Однако естественно, что подобное преобладание тем не менее заметно, чем более интенсивно беспорядочное движение. Если допустить, что к этому случаю можно применить общие выводы статистической механики, тогда можно вычислить результирующий магнитный момент  $I$  для одной грамм-молекулы.

Число молекул  $dM$ , магнитные оси которых имеют направления

*Ланжевен Поль  
(1872—1946)*

Французский физик. Родился в Париже. Образование получил в Париже (Нормальная школа), затем в Кембридже. С 1909 г. профессор Коллеж де Франс. Член Парижской Академии наук.

В истории термодинамики и статистической физики остался как автор термодинамической и статистической теорий пара- и диамагнетизма, сыгравших в дальнейшем большую роль в развитии общей теории магнетизма.



заклученные в телесном угле  $d\omega$  и соответствующие углу  $\alpha$ , согласно закону распределения Больцмана, равно

$$dM = C e^{\frac{\mu H \cos \alpha}{kT}} d\omega.$$

Поскольку  $d\omega = 2\pi \sin \alpha d\alpha$ , то

$$M = 2\pi C \int_0^\pi e^{a \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha = 2\pi C \int_{-1}^{+1} e^{ax} dx, \quad (\text{XVI.1})$$

где  $a = I_0 H / (kT)$ .

Так как участие молекулы направления  $\alpha$  в результирующем магнитном моменте  $I$  равно  $\mu \cos \alpha$ , то этот результирующий момент равен

$$I = 2\pi C \mu \int_0^\pi e^{a \cos \alpha} \cos \alpha \sin \alpha d\alpha = 2\pi C \mu \int_{-1}^{+1} x e^{ax} dx. \quad (\text{XVI.2})$$

Поделив уравнение (XVI.2) на уравнение (XVI.1) и принимая во внимание выражение для  $I_0$ , Ланжевен получает

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\int_{-1}^{+1} x e^{ax} dx}{\int_{-1}^{+1} e^{ax} dx} = \text{cth } a - \frac{1}{a} = L(a).$$

Функцию  $L(a)$  П. Дебай назвал функцией Ланжевена.

Так как в большинстве случаев, говорит Ланжевен,  $a \ll 1$ , то, раскладывая  $L(a)$  в ряд и ограничиваясь первым членом разложения, равным  $a/3$ , получаем результирующий магнитный момент  $I$

$$I = I_0^2 H / (3RT) = CH/T,$$

откуда для магнитной восприимчивости

$$\chi = C/T,$$

что представляет собой закон Кюри для парамагнетиков.

Теория Ланжевена была приближенной, поскольку она исходила из допущения об отсутствии взаимодействия между атомами. Тем не менее в истории физики она сыграла большую роль, как первая статистическая теория парамагнетизма. Развитие квантовой теории показало, что теория Ланжевена является предельным случаем более общей теории, основанной на квантовой теории микропроцессов. В частности, с точки зрения этих представлений возможные ориентации элементарного магнетика не образуют континуума, как предполагал Ланжевен, а ограничиваются лишь дискретными значениями (так называемое пространственное квантование). Теория парамагнетизма на основе квантовой теории была развита в 1930 г. В. Паули.

П. Вейсс распространил в 1907 г. классическую статистику Больцмана на ферромагнетизм, создав гипотезу внутреннего магнитного поля, и показал, что в этом случае закон Кюри будет иметь вид

$$\chi = C' / (T - \theta),$$

где  $\theta = NT_0^2 / (3R)$  — точка Кюри.

Теория, аналогичная теории Ланжевена, была развита в 1912 г. Дебаем применительно к поляризации молекул с постоянным дипольным моментом  $m$ . Проведя вычисления, подобные изложенным выше, Дебай получил формулу для среднего значения дипольного момента:

$$m = \frac{\mu^2}{3kT} E$$

и выражение для вектора поляризации:

$$P = \frac{4}{3} \pi \left( \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right).$$

Температурная зависимость, найденная Дебаем, была подтверждена многочисленными экспериментами. В своей итоговой монографии «Полярные молекулы»<sup>47</sup> (1929) Дебай сам отмечал, что развитая им статистическая теория поляризации аналогична теории Ланжевена:

*«Мы вычислили среднее значение электрического момента совершенно так же, как это сделал Ланжевен, который первый нашел среднее значение магнитного момента для газовых молекул, обладающих постоянным магнитным моментом».*

Работы Ланжевена и Вейсса в области теории магнетизма, несмотря на их недостатки, позволили сделать ряд важных выводов, в частности предсказать числовые значения атомных магнитных моментов. Появление в 1913 г. атомной модели Резерфорда — Бора подвело фундамент под идеи французских физиков. Успешные эксперименты С. Барнетта (1915) и особенно А. Эйнштейна и В. де Гааза (1915) убедительно показали, что магнитный момент атома создается его электронами.

Все вышерассмотренные работы сыграли большую роль в развитии теории электричества и магнетизма и явились отправными пунктами дальнейших исследований. Они наглядно показали плодотворность применения общих принципов термодинамики и статистической механики к различным физическим явлениям.

## § 46. Термодинамика и теория упругости

Основоположники термодинамики явились пионерами и в распространении термодинамического метода на процессы деформации в твердых телах. Еще В. Томсон в работе «О термоупругих и термомагнитных свойствах вещества» (1857) на основе двух законов термодинамики получил уравнения деформаций в теле с учетом температурных эффектов. В своих исследованиях великий физик исходил из представлений о твердом теле как непрерывной среде. Позже, в 80-х годах, Томсон сделал попытку развить моле-

<sup>47</sup> См.: Дебай П. Полярные молекулы. М., 1932.

кулярную теорию кристаллических тел на этой основе вывести соотношения, характеризующие их упругие свойства. Эти идеи Томсон развил в своих «Балтиморских лекциях по молекулярной динамике». Однако поскольку в основу были положены слишком искусственные гипотезы, то полученные результаты не оказали какого-либо существенного влияния на дальнейшее развитие теорий кристаллов.

Свой вклад в рассматриваемый вопрос внесли и русские физики. В 1872 г. Н. А. Умов представил Московскому университету магистерскую диссертацию «Теория термомеханических явлений в твердых упругих телах», в которой, отталкиваясь от закона сохранения энергии и рассматривая твердое тело как совокупность материальных точек, между которыми действуют молекулярные силы, получил общие соотношения между температурными напряжениями и деформациями. Формулы, найденные Томсоном, вытекали из соотношений Умова как частный случай.

В отличие от английского исследователя Умов избегал таких гипотез, которые не имели бы под собой достаточной основы:

*«Мы старались по возможности избегать гипотетических оснований, и те из них, которые нами допущены, положены уже в основу существующих теорий теплопроводности и упругости. Их методы дали нам возможность, не внося новых допущений, оправдать все общие выводы механической теории тепла и ее приложений к телам твердым».*

В 70-х годах появилась еще одна работа по термодинамике твердого тела, принадлежавшая Н. Н. Шиллеру. В 1879 г. он опубликовал теоретическое исследование «Некоторые приложения механической теории тепла к изменению состояния упругого тела». Применяя оба начала термодинамики для упругонапряженного тела, Шиллер получил выражение для теплоемкости тела.

В указанных выше работах рассматривались частные задачи термодинамики твердого тела. Общая постановка задачи была дана Гиббсом, который в своей работе «О равновесии гетерогенных веществ» получил основные уравнения термодинамики малых деформаций в тензорной форме. В качестве параметров он принял составляющие тензоров напряжений и деформаций и абсолютную температуру. Этот выбор был обусловлен тем, что

*«физическое состояние любого данного элемента твердого тела в любом неизменном состоянии деформации способно испытывать еще изменение, которое производится добавлением и отнятием теплоты».*

Ввиду отсутствия в то время символики тензорного исчисления Гиббс дал свои уравнения в декартовой системе координат, ограничившись случаем изотропного тела.

Если бы в своем рассмотрении Гиббс ввел помимо механических сил еще силы электрические и магнитные, то найденное им общее уравнение могло быть применено к описанию электрических и магнитных свойств твердого тела (в частности, из него в этом случае можно было бы получить теорию пьезо- и пироэлектрических явлений, а также термодинамическую теорию магнитных свойств твердых тел).

Новые успехи термодинамики деформаций в 40-х годах текущего столетия связаны с достижениями общей термодинамической теории необратимых процессов. Одним из стимулов развития этого направления явилась разработка теории каучука (Е. Эллиот, Л. Треолар и др.). Различные вопросы термодинамики как малых, так и конечных деформаций разрабатывались в связи с изучением фазовых превращений. Значительные успехи в этой области знаний были получены советскими учеными И. Гольденблатом, В. К. Семенченко, С. Т. Конобеевским. Ряд интересных результатов в области термодинамики упругих и пластических деформаций был получен Н. С. Фастовым<sup>48</sup>.

## ГЛАВА XVII. ИСТОРИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И СТАТИСТИКИ ТЕПЛОвого ИЗЛУЧЕНИЯ. ВОЗНИКНОВЕНИЕ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

### § 47. Начало исследований. Кирхгоф

#### Общие замечания

До сих пор рассматривалось в историческом развитии применение термодинамических и статистических методов к исследованию свойств вещества. Принципиально новым в истории термодинамики явилось применение этих методов к исследованию свойств теплового излучения. Это не только раздвинуло границы возможностей термодинамики и статистической механики, но и привело к таким последствиям, которые оказались революционными в истории физики вообще. Одним из них стало великое открытие Планка — квантовая гипотеза. Известный японский физик-теоретик Р. Кубо так оценивал важность исследования теплового излучения: *«История создания теории теплового излучения занимает очень важное и уникальное положение во всей истории науки»*<sup>49</sup>. С этой оценкой нельзя не согласиться.

В первой части настоящей работы была рассмотрена история учения о тепловом излучении до создания теории подвижного равновесия Прево. Рассмотренные там работы составили первый этап исследования теплового излучения. Теория Прево явилась тем стержнем, вокруг которого можно было группировать известные факты и теоретические представления. Эта же теория выдвинула первостепенной важности вопрос о связи между лучеспускательной и лучепоглощательной способностями тел. Экспериментальные исследования Лесли, Меллони и других физиков и их обобщение на основе теории Прево привели к заключению: тела, которые сильнее поглощают излучение, должны его сильнее испускать. Это же соотношение имеет место и в обратном порядке. Этот принцип, однако, был установлен только для интегрального излучения. Вопрос же о том, каково соотношение между лучепоглоща-

<sup>48</sup> См.: Фастов Н. С. К термодинамике пластической деформации.— ДАН СССР, 1951, т. 78, № 2.

<sup>49</sup> Кубо Р. Статистическая механика. М., 1967, с. 141.



тельной и лучеиспускательной способностями тел для монохроматического излучения, требовал специального исследования.

Первую серьезную попытку найти решение этого вопроса сделал английский физик Б. Стюарт. Результаты этого исследования были доложены в 1858 г. Королевскому обществу в Эдинбурге и в том же году опубликованы в статье «Отчет о некоторых экспериментах по лучистой теплоте, содержащий расширение теории обменов Прево». В этой работе Стюарт, во-первых, экспериментально доказывает существование «внутреннего излучения», расширяя тем самым учение Прево, в котором этот факт не был учтен, и, во-вторых, и это главное, он установил, что *«поглощение пластинки равно ее излучению, и это имеет место для любого рода лучей теплоты»* [16, с. 125].

Надо сказать, что, высказанное Стюартом положение об отношении между лучеиспускающим и лучепоглощающим свойствами тел не имело под собой серьезной теоретической основы, а базировалось на некотором числе экспериментальных данных. Поэтому оно скорее выступало как определенная гипотеза, нежели как достаточно обоснованный принцип. Принципы термодинамики, в частности второе начало, к тому времени получившее широкую известность среди физиков, не были использованы для теоретического обоснования его положения, между тем применение термодинамики для этой цели казалось вполне логичным и естественным.

Электромагнитная теория Максвелла и второе начало термодинамики явились той основой, на которой в дальнейшем стала развиваться теория теплового излучения.

### Первые применения термодинамики к тепловому излучению. Исследования Кирхгофа

*«Бальфур Стюарт сделал свой вывод об отношении между испусканием и поглощением на основе опытов над невидимым тепловым излучением, не видя при этом никакой связи установленного им положения с достигнутыми в то время успехами спектроскопии. Кирхгоф шел другим путем. Непосредственным поводом к открытию им закона излучения послужила актуальнейшая проблема спектроскопии — загадка происхождения фраунгоферовых линий»* [16, с. 126].

Замечательное открытие Кирхгофа стало возможным благодаря двум факторам: его убежденности в универсальном значении второго начала термодинамики и его постоянному интересу к загадке фраунгоферовых линий, причина появления которых в солнечном спектре была в то время совершенно непонятна.

Впервые темные линии солнечного спектра наблюдал английский химик и врач Волластон в 1802 г. Не зная ничего о наблюдении Волластона, немецкий физик Фраунгофер открыл эти линии вторично в 1814 г. при изучении солнечного спектра.

Как сам Фраунгофер, так и ряд других физиков (Фуко, Ангрём, Стокс) пытались найти физическое объяснение происхождения этих линий, в частности, на основе идеи оптического резонанса. Так, согласно Ангрёму,

*«тело в раскаленном состоянии должно излучать все лучи, поглощаемые им при обыкновенной температуре. Это следует из того, что молекулы тел, согласно закону резонанса, должны поглощать преимущественно такие колебания эфира, в которых они сами принимают участие под действием молекулярных сил»* [16, с. 136].

Вопрос о причине появления фраунгоферовых линий в спектре Солнца заинтересовал и Кирхгофа, который вместе с химиком Бунзеном занимался изучением спектров. Именно во время этих исследований Кирхгоф сделал наблюдения, которые *«дали неожиданное объяснение происхождения фраунгоферовых линий»* [16, с. 141].

6 октября 1859 г. на заседании Берлинской Академии наук Кирхгоф сделал краткое сообщение «О фраунгоферовых линиях», в котором заявил:

*«Темные линии солнечного спектра, не вызванные земной атмосферой, возникают вследствие присутствия в раскаленной атмосфере Солнца тех же веществ, которые дают в спектре пламени на том же месте светлые линии»*<sup>50</sup>.

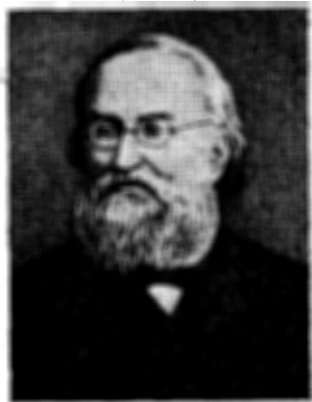
Именно этот вывод Кирхгофа, по мнению Планка, открыл эпоху спектральных исследований и явился отправным пунктом теоретических исследований в области термодинамики излучения, основоположником которой с полным правом можно считать Кирхгофа.

Теоретическое объяснение явления обращения спектральных линий на основе гипотезы оптического резонанса не удовлетворило Кирхгофа, поскольку в нем не было ответа на некоторые важные вопросы и, в частности, на такой: зависят ли светлые линии раскаленного пара исключительно от отдельных химических составных частей пара? Поэтому он занялся более глубоким осмыслением найденной им закономерности и пришел к заключению, что все здесь обстоит гораздо сложнее, поскольку, по-видимому,

*Кирхгоф Густав Роберт*  
(1824—1887)

Немецкий физик. Родился в Кенигсберге и там же получил образование в местном университете. С 1848 г. приват-доцент Берлинского университета. С 1854 г. профессор Гейдельбергского университета.

В истории термодинамики наиболее важными являются работы Кирхгофа по теории теплового излучения. Его «закон Кирхгофа» положил начало исследованиям, завершившимся в конечном итоге открытием квантов энергии.



эта закономерность является следствием некоторого общего принципа, относящегося к тепловому излучению. После трех недель глубоких теоретических размышлений 27 октября 1859 г. Кирхгоф в той же Берлинской Академии наук сделал второе сообщение «О взаимосвязи между испусканием и поглощением света и тепла», где показал, что найденное им объяснение происхождения фраунгоферовых линий является следствием, а вернее, частным случаем общего закона, управляющего процессами лучеиспускания и лучепоглощения тел.

За короткий срок, прошедший между сообщениями, Кирхгоф нашел связь между явлением обращения спектральных линий и общими принципами термодинамики.

В своем втором сообщении Кирхгоф формулирует и доказывает следующий общий закон о постоянстве отношения испускающей и поглощающей способности тела:

*«Для лучей одной и той же длины волны при одной и той же температуре отношение между способностями излучения и поглощения во всех телах одинаково»*<sup>51</sup>. «Этот закон, — говорит Кирхгоф, — можно очень легко доказать из общих основных законов механической теории теплоты».

В основу своего доказательства указанного закона Кирхгоф положил два допущения: 1) существует (по крайней мере в воображении) такое тело, которое испускает и поглощает лучи только одной какой-нибудь определенной длины, и это справедливо как в отношении световых, так и в отношении тепловых лучей. 2) существует идеальная зеркальная поверхность, отражающая все падающие на нее лучи.

Пусть имеются две бесконечно плоские пластинки  $s$  и  $S$ , расположенные параллельно на небольшом расстоянии друг от друга, и пусть внешние поверхности пластинок идеально зеркальны и полностью теплоизолированы. При указанных условиях в пространстве между пластинками установится тепловое равновесие. Пусть далее пластинка  $s$  для лучей длины волны  $\lambda$  имеет поглощательную способность  $a$  и испускательную  $e$ . Для этого пластинку  $S$  выбираем такой, чтобы ее внутренняя поверхность для лучей той же длины волны имела поглощательную способность  $A$  и испускательную  $E$ .

Тогда из всего количества лучей  $E$ , испускаемых телом  $S$  и падающих на внутреннюю поверхность тела  $s$ , последнее поглотит  $aE$  и отразит обратно к телу  $S$   $(1 - a)E$ . В свою очередь, тело  $S$  из этого количества поглотит  $A(1 - a)E$  и отразит обратно  $(1 - A) \times (1 - a)E$  к телу  $s$ , которое поглотит  $a(1 - A)(1 - a)E$ .

Продолжая это рассуждение до бесконечности, мы, говорит Кирхгоф, заключаем, что в результате из общего количества лучей  $E$ , испущенных телом  $S$ , тело  $s$  поглотит количество лучей, равное

$$E(1 + k + k^2 + k^3 + k^4 + \dots) = E/(1 - k),$$

где для краткости обозначено:  $k = (1 - A)(1 - a)$ .

<sup>50</sup> Kirchhoff G. Über die Fraunhofer'schen Linien. Ostwald's Klassiker. Leipzig, 1898, N 100, S. 4.

<sup>51</sup> Kirchhoff G. Ostwald's Klassiker, N 100, S. 6.

Кроме того, часть излучения, испускаемого телом  $c$ , возвращается к нему после отражения от тела  $C$ . Эта часть равна  $(1 - A)e$ . Проведя рассуждения подобно только что описанному, Кирхгоф показывает, что в результате тело  $c$  поглотит дополнительно еще количество излучения, равное  $a(1 - A)e/(1 - k)$ .

Условием постоянства температуры тела  $c$  является равенство испущенной им самим и поглощенной лучистой теплоты. Это значит, что должно иметь место равенство

$$e = \frac{aE}{1 - k} + \frac{a(1 - A)e}{1 - k}.$$

Отсюда после несложных преобразований получается, что

$$e/a = E/A.$$

*«Общее для всех тел отношение испускающей способности к поглощающей способности ( $e : a$ ), — заключает отсюда Кирхгоф, — является функцией длины волны и температуры».*

Важным результатом рассмотренной работы явился вывод, что свойства теплового излучения, находящегося в замкнутой пустой полости, ограниченной идеально зеркальной поверхностью, не зависят от свойств поверхности, а определяются только абсолютной температурой полости.

Таким образом, намеченная еще в теории подвижного равновесия Прево связь между лучеиспусканием и лучепоглощением тела получила у Кирхгофа количественное выражение и новое теоретическое обоснование.

Первое доказательство вскоре показалось Кирхгофу недостаточно строгим, и он в декабре 1859 г. дал второе, более сложное, но зато и более строгое обоснование найденного им закона. Эта работа была им опубликована в 1862 г. под названием «Об отношении лучеиспускательной и лучепоглощательной способностей тел для теплоты и света».

Если первое доказательство Кирхгоф основывал только на существовании равновесного состояния, то теперь он идет дальше и в основу нового доказательства кладет второе начало термодинамики. Согласно последнему, если в изолированной системе достигнуто тепловое равновесие, то оно сохраняется сколь угодно долго и не может быть нарушено теплообменом между частями этой системы. Исходя из этого, Кирхгоф представляет излучающее тело заключенным в оболочку, непроницаемую для излучения и имеющую постоянную температуру. В результате теплообмена излучением тело принимает температуру оболочки. *«Это следует, — говорит Кирхгоф, — из того же принципа, из которого получается закон Карно».*

Важнейшим новым элементом второго доказательства является введение Кирхгофом понятия об абсолютно черном теле. Это понятие вводится им в связи с необходимостью упрощения задачи исследования лучей, распространяющихся между телом и оболочкой. Он предполагает, что оболочка составлена из тел, которые при бесконечно малой толщине при любой темпера-

туре полностью поглощают падающие на них лучи. Эти тела Кирхгоф и назвал «абсолютно черными».

Кирхгоф указал также и на возможность создания абсолютно черного тела, что и было позже осуществлено Луммером и Принсгеймом. Понятие абсолютно черного тела позволило Кирхгофу дать общее доказательство своего закона независимо от свойств и природы излучающих тел. Хотя физическая идеализация, введенная Кирхгофом под термином «абсолютно черное тело», и подвергалась в дальнейшем строгому логическому анализу со стороны ряда физиков (Планк, В. Вин, Г. Лоренц и др.), она сыграла большую роль в истории термодинамики излучения и сохранила свое значение по настоящее время.

Исходя из всех перечисленных выше предпосылок, Кирхгоф проводит новое доказательство своего закона. Введенная им функция волны и температуры здесь выступала как функция, характеризующая лучеиспускательную способность абсолютно черного тела. Важность нахождения явного вида этой функции Кирхгоф хорошо понимал, так же как понимал и большие математические трудности, стоящие на пути к этой цели. Сам он сделал относительно вида этой функции предположение, что при низких температурах ее значение должно приближаться к 0 для видимых лучей и отличаться от 0 для более длинных волн.

*«Знание этой функции,— писал Кирхгоф,— представляет большой интерес; экспериментальное исследование стоит перед огромными трудностями, но можно надеяться, что эта функция будет определена опытным путем, поскольку она бесспорно имеет простую форму, как все до сих пор известные функции, не зависящие от свойств отдельных тел. Лишь когда будет решена эта задача, обнаружится вся плодотворность доказанного закона».*

Второе доказательство Кирхгофа вызвало значительную дискуссию. И как каждая дискуссия вокруг крупного открытия, она позволила выявить не только общезначимое и методологическое значение закона, но и его роль в дальнейшем развитии науки. Общий вывод из этой дискуссии состоял в том, что основное усилие теоретиков теперь в области теории теплового излучения должно быть направлено на отыскание вида функции Кирхгофа. Необходимость решения этой задачи становилась все более и более ясной по мере развития спектрального анализа и выяснения его большой роли в физике и химии. Немалую роль также играл и тот факт, что введение тепловых источников света требовало знания их спектральных характеристик, что было невозможно без знания, в свою очередь, явного вида функции Кирхгофа.

Интересно отметить эволюцию во взглядах физиков на отношение между тепловым излучением и термодинамикой: за каких-нибудь десять лет физики от утверждения о том, что явление теплового излучения противоречит второму началу (см. возражение против тепловой аксиомы Клаузиуса, выдвинутое Ранкином), пришли к убеждению о большом значении термодинамики в исследовании процессов лучеиспускания и лучепоглощения тел. Правда, здесь сразу же возникали многочисленные и притом прин-

ципиальные вопросы; в конечном итоге их можно было сформулировать в виде одного: можно ли распространить основные термодинамические понятия и принципы, установленные для вещества, на область теплового излучения? В частности, этот вопрос относился к основным термодинамическим понятиям — понятию температуры и энтропии. В дальнейшем мы увидим, как был получен ответ на этот вопрос.

Вскоре после первых исследований Кирхгофа в области теплового излучения появилась работа Клаузиуса «О концентрации световых и тепловых лучей и границ их действия», написанная в связи с возражением Ранкина. Работа эта интересна также и в том отношении, что в ней Клаузиус провел обстоятельное исследование зависимости теплового излучения от свойств среды, в которой оно распространяется. Вопрос этот, поставленный еще в работе Кирхгофа, был развит Клаузиусом. Последний нашел зависимость между лучеспускательной способностью абсолютно черного тела и показателем преломления среды. Первые попытки исследования функции Кирхгофа основывались на этом законе. Но существенный шаг в теории теплового излучения после работ Кирхгофа был сделан только через 20 лет австрийским физиком И. Стефаном.

#### **§ 48. Дальнейшее развитие термодинамики теплового излучения. Стефан, Больцман и Голицын**

Стефан — один из выдающихся теплофизиков-теоретиков прошлого века. Ему принадлежат ряд исследований в области кинетической теории газов (процесс теплопроводности), изучение скорости охлаждения нагретых тел в газе, первая постановка задачи о теплопроводности с изменением агрегатного состояния (так называемая «задача о промерзании влажного грунта») и др. Открытие важного закона в теории теплового излучения непосредственно связано с его исследованиями охлаждения тел в газе и в пустоте.

Как указывалось выше, еще в 1818 г. Дюлонг и Пти, изучая экспериментально охлаждение тел в пустоте, установили, что в этом случае охлаждение происходит за счет лучеиспускания. При этом скорость охлаждения зависит не только от разности температур тела и среды, как это следует из закона Ньютона — Рихмана, но и от температуры самой среды. Ими был также показан приближенный характер закона охлаждения, который оказался более или менее точным для небольших разностей температур.

Разработанный французскими физиками метод исследования процесса теплопроводности и теплопередачи в газах в дальнейшем получил достаточно широкое распространение среди физиков. Естественно, что с развитием кинетической теории газов интерес к экспериментальной проверке ее выводов, в частности касающихся коэффициентов теплопроводности газов (значения которых теоретически были предсказаны), был достаточно велик.

Этим вопросом занимался и Стефан начиная с 70-х годов XIX в. Усовершенствовав метод Дюлонга и Пти, он нашел числовые значения коэффициента теплопроводности многих газов, которые хорошо согласовывались с теоретическими данными. Это дало ему повод заявить:

*«Не многие из физических теорий могут представить столь блестяще подтвердившиеся теоретические определения; поэтому динамическую теорию газов можно, пожалуй, считать одною из наиболее прочно установленных в физике»*<sup>52</sup> [53].

Продолжая этот круг исследований, Стефан в 1872—1874 гг. интересуется вопросом о границах точности результатов, полученных Дюлонгом и Пти. В 1874 г. он публикует большую работу «О связи между тепловым излучением и температурой», в которой подробно рассматривает этот вопрос. Он пишет, что найденный французскими учеными закон, согласно которому излучаемое нагретым телом количество теплоты растет в геометрической прогрессии, когда температура тела возрастает равномерно, математически может быть представлен в виде  $ma^u$ , где  $m$  — константа, зависящая от величины и состояния поверхности излучающего тела,  $u$  — температура и  $a$  — некоторая постоянная для всех веществ. Этот закон, говорит он далее, хорошо выполняется в интервале от 0 до 280 °С.

*«Однако формула Дюлонга и Пти, — продолжает Стефан, — исключительно эмпирическая формула, которая оправдывает достаточно точно лишь отдачу тепла в опытах с термометром (имеются в виду опыты Дюлонга и Пти. — Я. Г.)... Теперь я могу дать другую формулу, столь же простую, но которая хорошо соответствует наблюдениям и в теоретическом отношении более предпочтительна»*<sup>53</sup>.

Стефан показывает, что хорошее совпадение с данными экспериментов в большом интервале температур будет в том случае, если положить, что «излучение будет пропорционально четвертой степени абсолютной температуры».

Именно «количество теплоты  $H$ , которое термометр при температуре  $T$  испускает с единицы поверхности в единицу времени», должно быть равно

$$H = AT^4.$$

Этот закон, подчеркивает Стефан, особенно хорошо будет выполняться, если излучающееся тело можно рассматривать как абсолютно черное тело.

---

Стефан Йозеф  
(1835—1893)

Австрийский физик. Образование получил в Венском университете, который окончил в 1859 г. С 1863 г. профессор этого университета. С 1865 г. член Венской Академии наук.

В истории термодинамики остался как автор работ по теории теплового излучения. Открыл один из важнейших законов в этой области — «закон Стефана — Больцмана».

---

Скорость же охлаждения, по Стефану, должна быть пропорциональна разности  $T_1^4 - T_2^4$ .

Таким образом, Стефан нашел закон, выражающий интегральную лучеиспускающую способность абсолютно черного тела. Иначе говоря, если  $E_\lambda = f(\lambda, T)$  — лучеиспускательная способность абсолютно черного тела (функция Кирхгофа)  $f(\lambda, T)^{54}$ , то должно иметь место равенство

$$H = \int_0^\infty f(\lambda, T) d\lambda = AT^4,$$

которое дает уже определенный критерий относительно вида функции Кирхгофа.

Вопрос о том, в какой мере закон Стефана укладывается в рамки термодинамики и возможно ли получить на этой основе его теоретическое обоснование, был изучен Л. Больцманом.

К началу 80-х годов электромагнитная природа теплового излучения уже не вызывала сомнений у всякого физика, сколько-нибудь знакомого с этим явлением. И поэтому основные свойства, присущие видимому свету, должны были наблюдаться и у теплового излучения. В частности, это относилось к давлению электромагнитной световой волны. Тот факт, что световая волна давит на поглощающую ее поверхность с силой, равной объемной плотности электромагнитной энергии, непосредственно следовал из теории Максвелла. «*В среде, в которой распространяются волны, существует давление в направлении, нормальном к волнам, численно равное энергии в единице объема*»<sup>55</sup>, — писал великий физик в своем «Трактате об электричестве и магнетизме» (1873).

К числу основополагающих работ по термодинамике теплового излучения принадлежит и исследование итальянского физика А. Бартоли, посвященное теории радиометра Крукса, в которой существование светового давления обосновывается термодинамически. Бартоли рассматривает круговой процесс (цикл Карно) с подвижными зеркальными поверхностями и показывает, что если бы давление излучения отсутствовало, то можно было бы осуществить процесс, при котором теплота сама собой переходила бы от холодного тела к горячему в противоречии со вторым началом термодинамики. Бартоли также показал, что это давление в полном соответствии с теорией Максвелла равно объемной плотности излучения.

Работа Бартоли была критически рассмотрена Больцманом и позже Голицыным. Больцман в 1884 г. опубликовал по этому пово-

<sup>52</sup> Wien. Ber., 1879, Bd. 79, S. 391.

<sup>53</sup> Таким образом, величина  $H$  соответствует интегральной лучеиспускающей способности  $E$  или, по современной терминологии, полной (по спектру) энергетической светимости.

<sup>54</sup> По современной терминологии, *спектральная плотность равновесного излучения*.

<sup>55</sup> Максвелл Д. Избранные сочинения по теории электромагнитного поля. М., 1952, с. 323.



ду статью «Об одном открытии Бартоли касательно отношения теплового излучения к второму началу термодинамики» [86, Авт, III] <sup>56</sup>, где указывал, что «тепловое излучение имеет самое прямое отношение ко второму началу термодинамики» (вопреки мнению Бартоли и некоторых других физиков, что второе начало неприменимо к явлению теплового излучения).

Таким образом, Больцман, следуя общей тенденции, пошел по пути феноменологического обоснования закономерностей теплового излучения, в частности закона, найденного Стефаном. Вторую возможность, основанную на статистических представлениях, блестяще, как мы видели, развитую им применительно к молекулярным системам, Больцман не использовал, хотя было совершенно ясно, что точно такой же статистический метод можно использовать и при описании систем, состоящих из огромного числа излучающих электромагнитные волны резонаторов. По этому пути несколько позже пошел Планк, что привело его к квантовой гипотезе.

В 1884 г. Больцман опубликовал небольшую статью «Вывод закона Стефана, выражающего зависимость теплового излучения от температуры на основе электромагнитной теории света» <sup>57</sup>, в которой теоретически обосновал закон Стефана, используя второе начало и электромагнитную теорию света Максвелла. В соответствии с этой теорией тепловое излучение рассматривалось как совокупность электромагнитных волн, оказывающих давление на тела, на которые оно падало.

Используя обозначения Больцмана <sup>58</sup>, приведем ход его рассуждений. Пусть  $f(t)$  — давление изотропного излучения, а  $\psi(t)$  — его плотность. Согласно электромагнитной теории Максвелла, между этими функциями существует связь:  $f(t) = \frac{1}{3} \psi(t)$ .

С другой стороны, используя второе начало термодинамики, в упоминавшейся выше статье, посвященной исследованию Бартоли, Больцман показал, что

$$f(t) = t \int \psi(t) \frac{d\psi(t)}{t^2}.$$

Дифференцируя обе части этого равенства, он получил

$$t df(t) - f(t) dt = \psi(t) dt.$$

Учитывая, что  $f(t) = \psi(t)/3$ , и подставляя в предыдущее уравнение, Больцман получает для  $\psi(t)$ , т. е. интегральной плотности излучения, дифференциальное уравнение, интегрирование которого и приводит к искомой зависимости:

$$\psi(t) = Ct^4.$$

Здесь  $C$  — некоторая константа. Это и есть

<sup>56</sup> См. также: Boltzmann L. Ann. d. Phys., 1884, Bd. 22, S. 31.

<sup>57</sup> См.: Boltzmann L. Ann. d. Phys., 1884, Bd. 22, S. 291—294.

*«закон,— пишет Больцман,— который известен с недавнего времени и установлен эмпирически Стефаном и который находится в хорошем согласии с наблюдениями. Этот закон следует непосредственно из электромагнитной теории света и второго начала термодинамики»<sup>59</sup>.*

Этот вывод всегда рассматривался физиками в разное время как образец теоретического мышления. Приведем лишь два высказывания. В речи, посвященной памяти Больцмана (1907), Г. Лоренц говорил, что

*«Больцман выловил настоящую жемчужину теоретической физики. Речь идет о теории теплового излучения... Вывод закона Стефана явился первым крупным достижением... со времен Кирхгофа»<sup>60</sup>.*

М. Лауэ оценил этот вывод словом «блестящий»<sup>61</sup>, и позже назвал его «триумфом электромагнитной теории света»<sup>62</sup>.

Получивший, таким образом, теоретическое обоснование закон вошел в науку как закон Стефана—Больцмана.

К рассмотренным выше работам примыкают и исследования Б. Б. Голицына, изложенные им во второй части магистерской диссертации «Исследования по математической физике», представленной к защите в Московский университет в 1893 г. Принципиально новым здесь явилась трактовка температуры в применении к тепловому излучению. Если Бартоли и другие исследователи этого явления под  $t$  понимали температуру лучеиспускающего тела, то Голицын распространяет понятие температуры непосредственно на электромагнитное излучение в пустоте, которое он рассматривает как некоторую материальную среду. Рассматривая механизм лучеиспускания согласно электромагнитной теории и основываясь на том факте, что *«по мере возрастания  $T$  к прежним колебаниям присоединяются все новые и новые характерные виды колебаний»*, Голицын приходит к новому определению температуры, пригодному для излучения:

*«Абсолютная температура обуславливается совокупностью всех электрических смещений, и именно четвертая степень абсолютной температуры прямо пропорциональна сумме квадратов всех электрических смещений, отнесенных к пустоте».*

Научное и методологическое значение новых идей Голицына не было понято современниками. Между тем диссертация его, как показало дальнейшее развитие науки, могла быть поставлена в ряд с крупными достижениями русских ученых. Консервативность мышления, а также некоторые далекие от науки обстоятельства<sup>63</sup> привели к тому, что А. Г. Столетов, которому было поручено рассмотреть диссертацию Голицына, дал ей ошибочную оценку. Столетов писал в своем отзыве:

<sup>58</sup> Вывод закона Стефана—Больцмана в современных обозначениях см. в вузовских учебниках физики.

<sup>59</sup> App. d. Phys., 1884, Bd. 22, S. 294.

<sup>60</sup> В кн.: Людвиг Больцман. Статьи и речи. М., 1970, с. 228.

<sup>61</sup> См. там же, с. 236.

<sup>62</sup> Лауэ М. История физики. М., 1956, с. 147.

<sup>63</sup> См. по этому поводу статьи А. С. Предводителя [15, с. 217], а также П. И. Зюкова: К дискуссиям по работам Б. Б. Голицына [8, с. 400].

«Всякая попытка применить к свободному эфиру второй закон термодинамики, как того желает наш автор... заранее осуждена ...если бы мы даже примирились с новым значением слова «температура»... Не освещая темных пунктов прежней обработки предмета, он прибавляет к ним еще новые, без нужды усложняет формальную сторону дела, а в заключение высказывает несостоятельные притязания на открытие каких-то важных и общих истин. Дело несколько не подвинулось вперед с появлением «исследования», о котором, к сожалению, приходится сказать, что в нем все верное не ново, и все новое не верно» [15]<sup>64</sup>.

Не будучи полностью уверенным в своей правоте, Столетов обратился с письменной просьбой к ведущим европейским физикам Гельмгольцу, Больцману и В. Томсону высказать свое мнение по поводу второй части диссертации Голицына «О лучистой энергии». К этому времени отдельные места диссертации были опубликованы в немецком и английском физических журналах.

Гельмгольц и Больцман дали сдержанный ответ и, по существу, поддержали точку зрения Столетова. Что же касается В. Томсона, то он прямо заявил, что «нельзя рассматривать в качестве температуры энергию световых волн в пустом пространстве (свободный эфир)»<sup>65</sup>. Следует согласиться с мнением А. С. Предводителева, что точка зрения даже крупных ученых не является гарантией для утверждения научной правды.

## § 49. Применение статистики к тепловому излучению

### Первые попытки определения функции Кирхгофа. Исследования Михельсона и Вина

Основным вопросом теории теплового излучения по-прежнему оставался вопрос о виде функции Кирхгофа, без решения которого нельзя было найти распределение энергии в спектре абсолютно черного тела теоретически. Однако был еще и второй путь — экспериментальный.

В 1884 г. американский физик С. Ланглей опубликовал первые результаты своих экспериментальных исследований распределения энергии в спектре теплового излучения, испускаемого нагретой сажей при различных температурах. Эти исследования он провел с незадолго перед тем изобретенным им самим болометром. Спектр был получен Ланглеем с помощью призмы, изготовленной из каменной соли. Для каждой температуры строился график зависимости энергии  $E_\nu$  различных участков спектра от показателя преломления  $n(\nu)$ , величина которого для разных частот была известна (рис. 31). Так как по своим свойствам угольная сажа близка к абсолютно черному телу, то по виду кривых можно было представить общий характер распределения энергии в спектре «черного» излучения.

<sup>64</sup> См. также: Столетов А. Г. Собрание сочинений. М., 1939, т. I, с. 452 и сл.

<sup>65</sup> Там же.

Впервые определить теоретическим путем аналитическое выражение функции Кирхгофа сделал попытку В. А. Михельсон в период 1887—1890 гг. Его исследования по этому вопросу «Опыт теоретического объяснения распределения энергии в спектре твердого тела» были одновременно с русской публикацией напечатаны также на английском и французском языках в 1887 г. Как указывает сам Михельсон, свою работу он провел после ознакомления с результатами Ланглея и теперь «*вполне своевременными являются некоторые теоретические соображения об этом предмете*» [36].

Указанное исследование Михельсона представляет интерес в том отношении, что здесь впервые сделана попытка применения идей статистической механики к электромагнитному излучению. Перенеся эти идеи на колебательное движение атомов излучающего тела, русский физик нашел аналитическое выражение связи спектра испускания теплового излучения атомами вещества с их скоростями теплового движения с учетом закона распределения Максвелла. В результате он получил для лучеиспускающей способности абсолютно черного тела  $E_\lambda$  выражение

$$E_\lambda = VT^{-3/2} f(T) e^{-c/(\lambda^2 T)} \lambda^{-(2p+4)},$$

которое в общем правильно описывало ход кривой Ланглея (здесь  $V$  — константа,  $T$  — термодинамическая температура,  $\lambda$  — длина волны). Вычислив максимум интенсивности излучения, Михельсон нашел, что он будет смещаться в зависимости от температуры по закону

$$T\lambda_{\max}^2 = \text{const.}$$

Построив согласно найденному выражению для  $E_\lambda$  кривые, выражающие зависимость  $E_\lambda$  от  $T$ , Михельсон пришел к выводу:

«Теоретические кривые обладают всеми без исключения общими свойствами, какие указывает Ланглея, описывая свои экспериментальные кривые, а именно:

1. Они простираются неограниченно в сторону возрастающих  $\lambda$ , так что при крайних пределах, наблюдаемых Ланглеем, энергия хотя и сильно уменьшается, но все же остается заметной.
2. С возрастанием температуры все ординаты возрастают, но не в одинаковой пропорции: ординаты в более преломляемой части спектра возрастают гораздо быстрее, чем в менее преломляемой.
3. Следствием этого является передвижение максимальной ординаты к более преломляемому концу спектра...»

Вид кривых Михельсона приведен на рис. 32.

Таким образом, Михельсон получил правильную в общих чертах качественную картину распределения энергии в спектре испус-

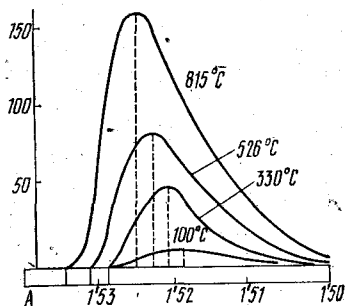


Рис. 31. Кривые Ланглея

кания, а именно: энергия распределяется по длинам волн неравномерно, причем максимум энергии приходится на определенную длину волны. Этот максимум смещается по длинам волн с повышением температуры к более преломляемому концу спектра, т. е. в сторону более коротких длин волн.

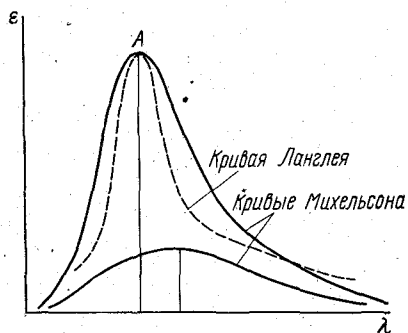


Рис. 32. Сравнение кривых Ланггея и Михельсона

Как указал А. С. Предводителев, Михельсон в самом начале допустил ошибку, предположив неверной связь между скоростью движения молекул и периодом излучения. Если бы он вместо обратно пропорциональной зависимости предположил, что период обратно пропорционален квадрату скорости, то

*«в этом случае он значительно приблизился бы к идеям Планка и получил бы закон смещения в той форме, как он был позже найден Вином.*

*Если бы В. А. Михельсон не сделал ошибки в установлении связи периода излучения с тепловой скоростью молекул или атомов вещества, а восполь-*

*зовался бы своим предположением, что кратны между собой моменты количества движения, то формула после суммирования по кратным периодам перешла бы в формулу Планка»<sup>66</sup>.*

Рассмотрим основные работы Вина в хронологическом порядке. В 1893 г. он опубликовал одну из своих важнейших работ «Некоторая новая связь излучения черных тел со вторым началом термодинамики»<sup>67</sup>, которая по своему значению и влиянию на последующее развитие теории теплового излучения может быть поставлена наравне с основополагающей работой Кирхгофа.

Вин прежде всего отмечает, что понятие энтропии и температуры закономерно распространить и на тепловое излучение и, следовательно, равновесное излучение можно исследовать термодинамическими методами. В этом отношении он принял точку зрения Голицына и пошел дальше Стефана и Больцмана, которые, как мы видели, полагали, что можно говорить лишь о температуре тела, находящегося в равновесии с излучением. Приписывать же температуру самому излучению, по их мнению, не имело смысла.

Далее Вин говорит, что законом Стефана — Больцмана не ис-

Вин Вильгельм  
(1864—1928)

Немецкий физик. Родился в Восточной Пруссии, математику и физику изучал в Геттингене, Берлине и Гейдельберге. С 1892 г. — профессор Высшей технической школы в Аахене, затем в Вюрцбурге и Мюнхене. Лауреат Нобелевской премии по физике 1911 г.

В историю термодинамики вошел как автор классических работ по теории теплового излучения.

черпываются выводы, которые можно получить, применив термодинамику к тепловому излучению.

Вин ставит перед собой задачу *«установить те изменения, которые испытывают отдельные, имеющиеся в данном излучении цвета при изменении температуры»*.

Здесь следует отметить, что Вин, так же как и Кирхгоф, в своих работах по обоснованию законов теплового излучения пользуется мысленным экспериментом — методом теоретического исследования, который играл вообще в термодинамике большую роль, начиная с основополагающей работы Сади Карно.

Вин рассматривает идеальный круговой процесс, осуществляемый с помощью подвижного идеального отражающего зеркала. Черное излучение находится в цилиндре с идеально отражающими стенками и подвижным поршнем с такой же идеально отражающей поверхностью. Предполагая статистическую независимость электромагнитных волн в излучении, находящемся в цилиндре, и бесконечно малую скорость перемещения поршня (условие, необходимое для обратимости процесса), а также используя принцип Доплера, Вин находит закон распределения энергии по длинам волн в спектре черного излучения и устанавливает факт смещения длины волны, несущей максимум энергии, в сторону коротких волн при повышении температуры. Вин приходит к выводу:

*«На основании второго начала термодинамики мы можем сделать вывод, что спектральное распределение лучистой энергии, измененное сжатием объема, ограниченного окружающими стенками, будет таким же, как если бы соответствующее увеличение плотности лучистой энергии было достигнуто повышением температуры... В нормальном спектре испускания черного тела каждая длина волны сдвигается с изменением температуры так, что произведение температуры и длины волны остается постоянным»<sup>68</sup>.*

Вин приводит также кривую распределения энергии по длинам волн в спектре испускания черного тела. Таким образом, согласно Вину, если  $T$  — абсолютная температура,  $\lambda_{\max}$  — длина волны, несущая максимум энергии, то имеет место закон

$$\lambda_{\max} T = b.$$

При этом, как показал Вин, плотность лучистой энергии должна быть обратно пропорциональна пятой степени  $\lambda$ , т. е.  $E_\lambda = \lambda^{-5} f(\lambda T)$ , где  $f(\lambda T)$  — неизвестная функция.

Вин нашел верный закон распределения энергии и установил правильный закон смещения, который М. Лауэ назвал *«великим открытием, недостаточно оцененным в современных учебниках»<sup>69</sup>*.

В своей нобелевской речи (11 декабря 1911 г.), произнесенной в Стокгольме, вспоминая этот период своей деятельности в области теории излучения, Вин говорил:

<sup>68</sup> Предводителей А. С. О научных трудах Михельсона (см. [8]).

<sup>67</sup> См.: Sitzber. d. Berl. Akad., 1893, Bd. 19.

<sup>68</sup> Sitzber. d. Berl. Akad., 1893, Bd. 19.

<sup>69</sup> Лауэ М. История физики. М., 1956, с. 148.

*«Обращаясь, согласно обычаю, сначала к своим собственным работам, я должен сказать, что имел счастье найти на поле общей термодинамической теории не всю еще жатву собранной. Пользуясь известными физическими законами, я мог вывести общий закон теории лучеиспускания, который под названием закона смещения встретил признание у всех физиков»<sup>70</sup>.*

Надо сказать, что своим первоначальным выводом закона смещения Вин не был удовлетворен. В 1894 г. в работе «Температура и энтропия излучения»<sup>71</sup> он вновь возвратился к этому закону и устранил некоторые недостатки первого вывода.

В следующем, 1895 г. появляется еще одна его совместно с О. Луммером работа «Метод доказательства законов излучения абсолютно черного тела»<sup>72</sup>, в которой развивалась идея Кирхгофа об абсолютно черном теле и указывался путь к осуществлению модели такого тела. Этот вопрос интересовал Вина еще в период работы над исследованием «Температура и энтропия излучения», где Вин говорил о необходимости осуществить такой излучатель, чтобы его излучение можно было рассматривать как абсолютно черное.

Используя замечание Кирхгофа о том, что в замкнутой полости само собой устанавливается равновесное излучение при многократном отражении от ее изометрических стенок, Вин развивает эту мысль дальше:

*«Даже в том случае, — пишет он, — когда поглощательная или испускательная способность стенок очень слабая, последовательные отражения заканчиваются полным поглощением каждого пучка лучей и, таким образом, удовлетворяются условия, предъявляемые к абсолютно черным телам. Можно, следовательно, определить излучение абсолютно черного тела как излучение, которое устанавливается само собой в замкнутой полости со стенками, имеющими одинаковую температуру. Всякое излучение другого состава автоматически превращается в излучение черного тела, которое с этого момента не обнаруживает больше никакого изменения. Можно, следовательно, определить излучение черного тела как состояние устойчивого равновесия, соответствующее данной температуре» [38].*

Это определение абсолютно черного излучения Вин считает более приемлемым по сравнению с определением Кирхгофа, основанным на допущении существования тела, полностью поглощающего падающие на него лучи. Вин подчеркивает также, что основная особенность черного излучения заключается в том, что оно является только функцией температуры. Правда, на это обстоятельство еще раньше указывал Кирхгоф.

В «Метод доказательств законов излучения абсолютно черного тела» Вин и Луммер указали, что абсолютно черное тело можно осуществить в виде полости с внутренними зеркальными стенками и небольшим отверстием. При этом они произвели и оценку отклонения излучения этой полости от абсолютно черного излучения.

<sup>70</sup> Вин В. Нобелевская речь (см. [38]).

<sup>71</sup> См.: Ann. d. Physik, 1894, Bd. 52.

<sup>72</sup> См.: Ann. d. Physik, 1895, Bd. 56.

Модель абсолютно черного тела была в том же 1895 г. осуществлена О. Луммером и Э. Принсгеймом.

Мы видим, таким образом, что в своих первых исследованиях Вин исходил только из термодинамики и электромагнитной теории. Вскоре, однако, ему стало ясно, что закон Стефана — Больцмана и найденный им закон смещения — это все, что можно получить в области теории теплового излучения, если оставаться в рамках только феноменологических представлений.

Следуя по пути, впервые указанному Михельсоном, Вин применяет к излучению статистику. Результаты этого исследования были им опубликованы в 1896 г. в работе «О распределении энергии в спектре испускания черных тел. В нобелевском докладе Вин говорил:

*«Я сам сделал первую попытку в этом направлении. Трудность применения теории вероятностей к теории излучения я пытался обойти, представляя себе излучение исходящим от газовых молекул, движущихся по законам вероятности. Вместо этого можно было бы предположить, что излучение возникает при ударе электронов о молекулы...*

*Как бы ни была несовершенна эта первая попытка, она все-таки дала формулу, которая только для больших длин волн значительно отличается от истинной. Но так как наблюдения с несомненностью установили эти отклонения, то не подлежало сомнению, что формула должна быть изменена» [38].*

Вин рассматривает лучеиспускающее тело как газ, заключенный в идеально отражающую оболочку, все части которой поддерживаются при одинаковой температуре. Если в этой оболочке проделать достаточно малое отверстие, то выходящее из оболочки излучение можно считать практически абсолютно черным. Плотность этого излучения, согласно Вину, должна быть пропорциональна числу лучеиспускающих молекул, скорости которых в данном интервале распределены согласно закону Максвелла. Кроме того, она должна зависеть от некоторой функции длины волны. Для того чтобы согласовать распределение энергии в спектре с результатами, полученными ранее из термодинамики и принципа Доплера, Вин полагает, что частота колебаний пропорциональна квадрату скорости молекулы. Это приводит Вина к следующему выражению для  $f(\lambda, T)$  в интервале  $d\lambda$ :

$$f(\lambda, T) = \varphi(\lambda) e^{-C_1/(\lambda T)} d\lambda,$$

где  $C_1$  — некоторая константа.

Поскольку тело должно иметь конечную лучеиспускательную способность, то интеграл по всем длинам волн от 0 до  $\infty$ , т. е.:

$\int_0^{\infty} f(\lambda, T) d\lambda$ , должен быть конечным. Так как этот интеграл представляет собой суммарную плотность излучения, которая, согласно закону Стефана — Больцмана, должна быть равна  $AT^4$ , то Вин получает

$$\int_0^{\infty} \varphi(\lambda) e^{-C_1/(\lambda T)} d\lambda = AT^4.$$



Разлагая далее неопределенную функцию  $\varphi(\lambda)$  в ряд и пользуясь методом неопределенных коэффициентов, Вин находит, что

$$\varphi(\lambda) = C_2/\lambda^5.$$

Следовательно, искомая функция распределения энергии будет равна

$$f(\lambda, T) d\lambda = \frac{C_2}{\lambda^5} e^{-c_1/(\lambda T)} d\lambda.$$

В 1900 г. М. Тизен показал, что совместное рассмотрение законов Стефана — Больцмана и смещения Вина приводит к заключению, что функция распределения  $f(\lambda, T)$  может быть представлена как функция одной переменной  $\lambda T$ . Согласно Тизену,

$$f(\lambda, T) = T^5 F(\lambda T).$$

Нетрудно видеть, что закон распределения энергии Вина удовлетворяет условию Тизена. Действительно,

$$\frac{f(\lambda, T)}{T^5} = \frac{C_2}{(\lambda T)^5} e^{-c_1/(\lambda T)}.$$

**Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы и проблема излучения. Исследования Рэлея и Джинса**

Вскоре после того как Вин сообщил о своем законе распределения, О. Луммер и Э. Принсгейм провели его сравнение с экспериментальными данными (1897). Они показали, что закон Вина хорошо согласуется с экспериментом только в области коротких волн. Последующие эксперименты этих же ученых, проведенные в период 1899—1900 гг. с использованием более усовершенствованной методики, подтвердили этот факт. Кроме того, было показано, что экспериментальная кривая распределения не соответствовала закону Вина.

В это же время Ф. Курлбаум и Г. Рубенс опубликовали результаты своих достаточно точных измерений распределения энергии, которые подтвердили результаты Луммера и Принсгейма и одновременно показали, что экспериментальным данным, полученным в области длинных волн, хорошо соответствует незадолго перед тем найденный закон распределения Рэлея.

Английский физик подошел к решению проблемы черного излучения с иной стороны, чем его австрийский коллега. Именно Рэлей решил построить теорию излучения, отталкиваясь от закона равномерного распределения энергии по степеням свободы, закона, который как мы видели, со времени Максвелла и Больцмана получил широкое распространение в молекулярно-кинетической теории.

Надо сказать, что после первых успехов в области теории теплоемкостей, полученных на основе этого закона, последний рассматривался как общий закон статистической механики. Однако несоответствие теории с экспериментом в области температур, значительно отклоняющихся от комнатных, заставило физиков пере-

смотреть свои взгляды относительно общности закона равномерного распределения энергии. К концу XIX в. этот закон представлялся недостаточно обоснованным и был объектом дискуссии среди физиков. Универсальное значение закона ставилось под сомнение уже вскоре после появления работы Максвелла, где он был сформулирован. Со временем число противников категорической формулировки закона возросло. Среди них были и ведущие физики того времени. В качестве примера можно привести мнение В. Томсона, который в 1891 г. заявил, «что утверждение о всеобщности этого закона кажется мне непонятным». Такое же мнение он высказывал и в последующие годы.

Между тем точку зрения В. Томсона и его последователей разделяли не все физики. Рэлей, в частности, считал закон равномерного распределения энергии по степеням свободы Максвелла — Больцмана универсальным законом, нуждающимся лишь в более глубоком теоретическом обосновании. Попытку такого обоснования Рэлей предпринял в 1892 г. и возвращался к этому вопросу в последующие годы.

Рэлей считал, что закон Максвелла — Больцмана с одинаковым успехом можно применить как в кинетической теории газов, так и к явлениям, происходящим в эфире.

*«Он попытался применить к вопросу о лучеиспускании один весьма общий закон,— говорил о работе Рэля Виц,— закон статистической механики, а именно закон о равномерном распределении энергии между степенями свободы системы, находящейся в состоянии статистического равновесия... Излучение, находящееся в пустом пространстве, также можно представить так, что оно будет обладать определенным числом степеней свободы. Дело в том, что когда волны отражаются от стен туда и обратно, то возникает система стоячих волн, помещающихся в промежутках между двумя стенками....»*

*Отдельные возможные стоячие волны представляют здесь определяющие элементы происходящих явлений и соответствуют степеням свободы. Если*

---

Рэлей Джон Уильям  
(1842—1919)

Английский физик. Родился в Лэнгфорд-Гроф (Эссекс). Образование получил в Кембриджском университете, который окончил в 1865 г. и в том же году начал работу в Тринити-колледже, где сотрудничал с В. Томсоном и Максвеллом. С 1879 г. директор и профессор Кавендишской лаборатории. С 1887 г. профессор Королевского института. В 1873 г. за научные заслуги получил титул лорда и был избран в Лондонское Королевское общество, председателем которого состоял с 1905 по 1908 г. Лауреат Нобелевской премии по физике 1904 г.

В истории термодинамики и статистической физики остался как автор важных исследований по теории теплового излучения.



каждой степени свободы сообщить приходящееся на ее долю количество энергии, то получится закон излучения Рэлея, согласно которому испускание лучистой энергии определенной длины волны прямо пропорционально абсолютной температуре и обратно пропорционально четвертой степени длины волны» [38].

Указанный закон излучения был впервые получен Рэлеем и опубликован в 1900 г. в небольшой статье «Замечания о законе полного излучения». Как указывает здесь Рэлей, непосредственным поводом к этой работе послужил тот факт, что

*«найденный Вином в 1896 г. закон излучения  $C_2\lambda^{-5}e^{-C_1/(\lambda T)}$  не соответствует экспериментальным данным в области длинных волн». Поэтому он поставил своей целью «так видоизменить этот закон, чтобы он соответствовал опыту».*

Полагая, что закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы применим для систем с бесконечно большим числом последних (эфир), и пользуясь соображениями электромагнитной теории, Рэлей находит, что для полости плотность излучения электромагнитных волн в интервале длин от  $\lambda$  до  $\lambda+d\lambda$  равна  $\rho(\lambda, T)d\lambda = C\lambda^{-4}d\lambda$ , где  $C$  — константа<sup>73</sup>.

Таким образом, согласно Рэлею, статистический закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы приводит к закону распределения энергии абсолютно черного тела, причем форма этого закона радикально отличается от закона распределения Вина. О том, какой из двух законов соответствует действительности, должен решить эксперимент,

*«а тем временем я решаюсь предложить модификацию (распределения Вина), которая априорно кажется мне более вероятной. Рассуждения на эту тему встречаются с затруднениями, связанными с теоремой Больцмана — Максвелла о равномерном распределении энергии. Согласно их учению, каждый вид колебания должен быть предпочтает в равной степени, и хотя по некоторым еще необъяснимым причинам теория в целом не оправдывается, по-видимому, вероятно, что она может применяться к более низким частотам» [79, III, S. 161].*

Важно подчеркнуть, что Рэлей понимал ограниченность предложенного им закона распределения, его невыполнимость для любых частот. В области высоких частот (малых длин волн) он приводил к заключению о концентрации бесконечно большого количества энергии. Чтобы придать закону распределения физический смысл для всех частот, Рэлей ввел в свою формулу экспоненциальный множитель  $e^{-\beta\nu/T}$ , где  $\beta$  — некоторая константа, и записал ее в виде

$$\rho(\nu, T) = a\nu^2 T e^{-\beta\nu/T},$$

при этом Рэлей замечает:

*«Я не могу сказать, выражает ли это уравнение наблюдаемые факты столь же хорошо, как и распределение Вина. Я надеюсь, что этот вопрос решится руками различных экспериментаторов, занимающихся этим вопросом».*

Рассмотренная работа Рэлея не обратила на себя особого внимания, несмотря на то что в ней содержались интересные мысли и использовались все возможности классической физики.

<sup>73</sup>  $\rho(\lambda, T)$  у Джинса имеет тот же смысл, что  $E_\lambda = f(\lambda, T)$  у Вина.

В том же 1900 г. Рэлей опубликовал еще одну работу «О законе распределения кинетической энергии», где подчеркнул, что, несмотря на то что закон равномерного распределения энергии по степеням свободы явился предметом многочисленных дискуссий, его можно, по его мнению, рассматривать как достаточно общий закон. В этой же работе он вновь возвращается к формуле  $av^2Te^{-bv/T}$ , которую, как думал Рэлей, можно рассматривать как обобщение закона обратной пропорциональности четвертой степени длины волны и закона Вина. Однако вскоре Рэлей убедился, что это не так, и отказался от нее.

Закон Рэрея привлек внимание физиков, поскольку в области длинных волн он давал результаты, совпадающие с экспериментальными данными. Поскольку закон Вина также приводил к результатам, хорошо совпадающим с экспериментом и к тому же был безупречно обоснован, стало ясно, что необходим тщательный физический анализ основных положений, лежащих в основе соотношения, найденного Рэлеем. Такой анализ был проведен Д. Джинсом в ряде работ начиная с 1905 г. При этом Джинс обнаружил ошибку в вычислениях Рэрея. Когда последний сам в этом убедился, то он предложил считать Джинса соавтором закона. Впоследствии закон излучения  $ST\lambda^{-4}d\lambda$  стал именоваться законом Рэрея — Джинса.

Прежде чем рассмотреть вклад Джинса в теорию излучения, следует несколько слов сказать об одной работе Г. Лоренца, имеющей прямое отношение к рассматриваемому вопросу. Выше уже говорилось о том вкладе, который был внесен физиком в развитие электронной теории. Эту теорию Лоренц и применил к анализу проблемы излучения. В результате он получил закон излучения, аналогичный закону Рэрея — Джинса. Вот ход его рассуждений. Согласно электронной теории, излучение нагретого тела представляет совокупность электромагнитных импульсов, возникающих при

*«столкновениях электрона с атомами металла, причем электрон отскакивает в новом направлении; таким образом, излучение тепловых лучей в рассматриваемом нами случае, — пишет Лоренц, — весьма напоминает возникновение лучей Рентгена».*

Если исходить из указанного механизма излучения, то нетрудно вычислить лучеиспускающую  $E$  и лучепоглощающую способность  $A$  достаточно тонкой металлической пластинки. Поскольку, согласно закону Кирхгофа, отношение  $E/A$  определяет функцию

---

Джинс Джемс Ховврд  
(1874—1946)

Английский физик и астрофизик. С 1906 г. член Лондонского Королевского общества, с 1919 г. президент этого общества. В истории термодинамики и статистической физики остался как автор исследований по молекулярно-кинетической теории газов и теории теплового излучения. Большую роль в ранней истории квантовой теории сыграл закон Рэрея-Джинса.

---

распределения энергии в спектре излучения, то тем самым задается и закон излучения. Следует сразу же отметить, что вычисления Лоренца непосредственно ограничиваются областью длинных волн (он ограничился случаем, когда длина свободного пробега электрона велика по сравнению с интервалами резкого изменения скорости). Таким образом, в отличие от Рэлея, который считал найденный им закон первоначально пригодным для любых длин волн, пытаясь как-то объяснить его несоответствие опыту в области коротких волн, Лоренц ограничивает закон излучения именно той областью длин волн, где он действительно оправдывается, правда, считая этот факт большим недостатком.

Итак, следуя намеченному пути, он вычисляет излучательную способность пластины, которая оказалась равной

$$E = \sqrt{\frac{2}{3\pi} \frac{2}{3} \frac{e^2 l N u}{\lambda^4}} \Delta.$$

Здесь  $e$  — заряд электрона,  $l$  — длина свободного пробега электрона,  $N$  — число электронов в единице объема,  $\lambda$  — длина волны излучения,  $\Delta$  — толщина пластины, которая принимается настолько малой, чтобы можно было считать поглощение пропорциональным этой толщине.

Поглощательная способность пластинки соответственно равна

$$A = \sqrt{\frac{2}{3\pi} \frac{e^2 l N u}{acT}},$$

где  $c$  — скорость света в вакууме,  $a = (3/2)k$ . Так как  $f(\lambda, T) = (8\pi/c)(E/A)$ , то отсюда для функции Кирхгофа Лоренц получает выражение

$$f(\lambda, T) = 8\pi k T / \lambda^4.$$

Результат, полученный Рэлеем и Лоренцем различными путями, убедительно показывал, что классическая физика с неизбежностью приводит к закону излучения Рэлея — Джинса.

В своей первой работе «О распределении энергии между материей и излучением», посвященной проблеме излучения, Джинс ставит и решает задачу о равновесии между тепловым движением молекул тела и колебательным движением системы, состоящей из бесконечно большого числа степеней свободы (эфира). Ограничивая определенный объем эфира двумя идеально отражающими параллельными поверхностями, Джинс рассматривает его как носитель системы стоячих волн, образующихся вследствие отражения от поверхностей электромагнитных колебаний, испущенных нагретым телом. В конечном итоге задача сводилась к нахождению полного числа собственных колебаний системы, имеющей форму прямоугольного параллелепипеда. Приписывая каждому колебанию в соответствии с теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы энергию  $\frac{1}{2}kT$ , Джинс находит, что равновесие «между эфиром и излучающим телом» возможно при условии, когда на

единицу объема эфира в интервале длин волн  $\lambda$ ,  $\lambda+d\lambda$  приходится энергия излучения, равная  $8\pi kT/\lambda^4$ .

В следующей работе «О законе излучения», опубликованной в том же 1905 г., Джинс уже отмечает, что найденный Рэлеем закон излучения

*«не может быть верным для любых длин волн. Закон получен из предположения, что между энергией различных длин волн должно установиться статистическое равновесие, что в действительности не происходит. В данном случае,— продолжает Джинс,— закон равномерного распределения приводит нас к заключению, что состояния равновесия между энергией внутреннего колебания молекул и энергией их поступательного движения не будет»*<sup>74</sup>.

Поэтому Джинс пытается теперь так видоизменить закон излучения, чтобы привести его в соответствие с известными фактами. Рассматривая механизм излучения с точки зрения электронной теории и применяя анализ размерностей (который английские физики любили и которым с успехом пользовались в своих исследованиях), Джинс приходит к выводу, что закон распределения энергии должен иметь вид  $E_\lambda d\lambda = \lambda^{-4}TF(\lambda T) d\lambda$ . Здесь  $F(\lambda T)$  — некоторая функция произведения  $\lambda T$ . Такая форма закона соответствует закону Стефана — Больцмана. Действительно, нетрудно видеть, что

интеграл от  $E_\lambda$ , т. е.  $\int_0^\infty E_\lambda d\lambda$ , равен

$$\int_0^\infty E_\lambda d\lambda \cong \int_0^\infty \lambda^{-4}TF(\lambda T) d\lambda = AT^4;$$

$$A = \int_0^\infty x^{-4}F(x) dx; \quad x = \lambda T.$$

Далее Джинс отмечает, что если воспользоваться методом Лоренца, то в соответствии с законом Вина в области коротких волн

$$F(\lambda T) \sim e^{-C/(\lambda T)}.$$

Чем глубже Джинс вникал в существо проблемы, тем яснее ему становилось, что классическая физика не в состоянии решить проблему излучения. В последующих своих работах он прямо пишет:

*«Не может быть равновесия между материей и лучистой теплотой до тех пор, пока материя не потеряет всю свою энергию посредством излучения».*

*«Вся проблема находится в противоречии с опытом, что окончательно показывает невозможность применения классической динамики к проблеме излучения».*

Таким образом, в теории теплового излучения сложилась довольно драматическая ситуация, образно названная П. Эренфестом «ультрафиолетовой катастрофой». Лоренц охарактеризовал сложившееся положение словами:

<sup>74</sup> Proc. Roy. Soc (A), 1905, v. 76.

«Уравнения классической физики оказались неспособными объяснить, почему угасшая печь не испускает желтых лучей наряду с излучением с большими длинами волн».

Другим парадоксом, следующим из закона Рэлея — Джинса, говорит Лоренц, является вывод, согласно которому серебряная пластина даже при  $15^{\circ}\text{C}$  должна испускать видимый свет значительной интенсивности. Давая общую оценку теории Джинса, Лоренц писал:

«Невозможно составить себе ясное представление о таком состоянии, при котором энергия равномерно распределена по бесконечному количеству степеней свободы. Поэтому можно думать, что такое окончательное состояние вряд ли достигается в действительности, можно полагать, что энергия непрерывно стремится к равномерному распределению, не достигая его за конечный промежуток времени». Но вместе с тем, говорит он, «трудно представить себе, что, устанавливая законы Больцмана и Вина, которые так блестяще подтверждаются на опыте, физики были на совершенно ложном пути».

Эти слова основоположника электронной теории станут понятными, если учесть, что он не смог оценить всего революционного значения квантовой теории, которая к моменту написания «Теории электронов» насчитывала уже семь лет своего существования. Признавая, что в «этой теории, несомненно, заключается значительная доля истины», Лоренц вместе с тем считал, что «она ни в какой мере не послужила для того, чтобы раскрыть механизм явлений». В этом отношении, как мы увидим дальше, точку зрения Лоренца разделяли и некоторые другие физики. Именно этим можно объяснить тот факт, что в первое десятилетие XX в. наряду с квантовой теорией широко обсуждались и вопросы, связанные с теорией Джинса.

Но как бы там ни было, к началу работ Планка по квантовой теории излучения были найдены два выражения функции Кирхгофа  $E_{\lambda}$ , каждое из которых соответствовало опытным данным в определенном интервале длин волн. Для плотности излучения абсолютно черного тела в интервале длин волн от  $\lambda$  до  $\lambda + d\lambda$  в классической теории были получены формула Вина

$$E_{\lambda} = C_2 \lambda^{-5} e^{-C_1 / (\lambda T)}$$

( $C_1$  и  $C_2$  — некоторые константы) и формула Рэлея — Джинса

$$E_{\lambda} = CT \lambda^{-4} d\lambda;$$

как было показано Лоренцем,  $C = 8\pi k$ , где  $k$  — константа Больцмана.

Соответствующая экспериментальная проверка этих соотношений показала, что формула Вина асимптотически верна в области коротких волн ( $\lambda T \rightarrow 0$ ) и дает резкие расхождения с опытом в области длинных волн (Луммер и Принсгейм<sup>75</sup>), а формула Рэлея — Джинса асимптотически верна для длинных волн, но неприменима для коротких (Рубенс и Курлбаум<sup>76</sup>). Таким образом, естественно напра-

<sup>75</sup> См.: Lummer O., Pringsheim E. Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1900, 2, S. 163.

<sup>76</sup> См.: Rubens H., Kurlbaum F. Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1900, 25, S. 929.

шивался вопрос: являются ли обе формулы предельными соотношениями некоторого закона, выражающего точную зависимость  $E_\lambda$  от  $\lambda$  и  $T$ ?

Для объединения формул Вина и Рэлея — Джинса в некий общий закон было предложено много формул интерполяционного типа, например

$$E_\lambda = CT^{5-\mu} \lambda^{-\mu} e^{[-b/(\lambda T)]^\nu} d\lambda,$$

которая при  $\mu=5$ ,  $\nu=1$  переходит в формулу Вина, а при  $\mu=4$ ,  $\nu=1$ ,  $b=0$  — в формулу Рэлея — Джинса. Однако все подобного вида соотношения носили чисто формальный характер, плохо соответствовали экспериментальным данным в области средних длин волн и, что самое главное, не могли быть обоснованы физически.

Такова была ситуация в области теории теплового излучения, когда ею вплотную занялся Планк, оценивший ее как новую иллюстрацию «к давно сказанным словам Гёте, что человек заблуждается, покуда у него есть стремления» [44, с. 603].

Перейдем теперь к рассмотрению работ Планка в этой области.

## § 50. Исследования Планка. Квантовая гипотеза

### Ранние исследования Планка и их критика Больцманом. Статистические идеи Больцмана в теории теплового излучения

Существует несколько превосходных работ, в которых рассматривается история происхождения и развития квантовой теории Планка. Поэтому мы рассмотрим лишь основные моменты этой истории. Здесь прежде всего следует отметить, что в своих классических работах 1900 и 1901 гг., а также и в позднейших статьях Планк не ссылается на рассмотренную выше работу Рэлея. Это могло быть обусловлено двумя причинами: либо Планк не был знаком с этой работой, либо не придавал ей значения. Первое предположение отпадает, как на это указывает М. Клейн в своей статье:

*«Отсутствие ссылок на Рэлея может выглядеть так, будто Планк не знал о его работах... однако я нахожу эту гипотезу мало вероятной. В то время Планк на протяжении более трех лет, в сущности, все свои усилия посвящая проблеме излучения, и невероятно, чтобы он пропустил что-либо по этому предмету, написанное ведущим физиком и опубликованное в большом журнале. Более того, мы знаем, что Рубенс и Курлбаум видели статью Рэлея и должны были сослаться на нее при подготовке своего собственного доклада спустя неделю после того, как Планк предложил им свое новое уравнение. Таким образом, мы знаем, что Планк был полностью осведомлен о попытках экспериментаторов сопоставить свои результаты с законами распределения его и других. Наконец, в своей статье от 14 декабря 1900 г. Планк явно сослался на статью Рубенса и Курлбаума, в которой была процитирована работа Рэлея. Поэтому трудно поверить, что Планк не был осведомлен о статье Рэлея»<sup>77</sup>.*

<sup>77</sup> Клейн М. Макс Планк и начало квантовой теории.— УФН, 1967, т. 92, вып. 4.



Таким образом, остается предположить, что Планк просто не придавал работе Рэлея того значения, которого она заслуживала. И это понятно, если вспомнить, что подходы к проблеме Рэлея и Планка были, по существу, противоположны. Планк не мог признать идей английского физика, основанных на статистических методах Максвелла — Больцмана, поскольку в то время был убежденным феноменологом и полагал существование «непреодолимых препятствий и трудностей» на пути к механическому толкованию фундаментальных принципов термодинамики. Именно поэтому

*«выражавшееся часто Планком недоверие к молекулярному методу статистической механики в целом сделало весьма мало вероятным, чтобы он захотел, хотя бы и очень кратко, обсуждать метод Рэлея или даже чтобы он принял его серьезно, если бы к этому был вынужден»<sup>78</sup>.*

Поэтому утверждение некоторых авторов о том, что Планк вывел свою формулу излучения путем интерполяции между законами Вина и Рэлея, лишены основания. В действительности путь Планка был иным, и о какой-либо интерполяции или же упоминании закона Рэлея мы ничего здесь не находим. Затем Планк дает теоретическое обоснование своей спектральной формулы, показывая, что таковое может быть получено только в предположении, что элементарный обмен энергией является дискретным процессом. И наконец, позже, пытаясь осмыслить физическое содержание введенной им таким образом квантовой гипотезы, Планк проводит широкий анализ теории и законов черного излучения, и вот тут-то он и сопоставляет закон Рэлея — Джинса со своим законом излучения и показывает, что последний не может быть согласован с законом равномерного распределения энергии по степеням свободы.



*Планк Макс Карл Эрнст Людвиг  
(1858—1947)*

Немецкий физик. Родился в Киле. Образование получил в Мюнхенском и Берлинском университетах. С 1879 г. доцент Мюнхенского университета, с 1885 г. профессор университета в Киле, с 1889 г. профессор Берлинского университета. Лауреат Нобелевской премии по физике 1918 г.

Планк — автор многочисленных фундаментальных работ как по основам термодинамики, так и ее приложениям. Но наиболее важными являются исследования по термодинамике и статистике излучения, с которыми связано введение в физику квантовой гипотезы, положившей начало развитию современной физики.

До того как Планк занялся проблемой теплового излучения, у него уже был многолетний опыт термодинамических исследований. По его собственному признанию, на почве термодинамики он чувствовал себя надежнее, чем дома.

Придавая решающее значение энтропии при описании поведения термодинамических систем, Планк именно с этой позиции подошел и к проблеме черного излучения. По словам М. Лауэ, который работал в этот период вместе с Планком, последний считал

*«ядром проблемы не формулу интенсивности, а однозначно связанное с нею отношение между энергией, частотой и энтропией излучения. Закону распределения Вина соответствовала одна связь этих величин, закону Рэлея — Джинса — другая»*<sup>79</sup>.

Если в начале своей деятельности в области термодинамики Планк придавал решающее значение феноменологическим концепциям, то в 90-х годах эта точка зрения претерпела существенные изменения. Он стал последовательным сторонником атомизма и, как следствие этого, признал фундаментальную роль статистических идей Больцмана. Это немаловажное обстоятельство методологического характера безусловно сыграло далеко не последнюю роль в правильном подходе Планка ко всей проблеме черного излучения в целом и к ее решению.

На эту проблему Планк обратил серьезное внимание впервые в 1897 г. В соответствии со своей первоначальной точкой зрения он видел решение задачи об отыскании функции Кирхгофа в распространении второго начала термодинамики на процессы электромагнитного излучения, как это делали его предшественники Вин, Тизен и др. Поскольку в соответствии со своими взглядами Планк считал второе начало универсальным законом природы, то его основная идея заключалась в том, чтобы чисто термодинамическим путем объяснить переход к равновесному состоянию системы гармонических осцилляторов, взаимодействующей с электромагнитным излучением замкнутой полости, что означало признание необратимого характера этого взаимодействия.

Здесь необходимо отметить, что для Планка уже не было вопроса о правомерности применения понятий температуры и энтропии к электромагнитному излучению. Это он считал само собой разумеющимся.

В течение 1897—1899 гг. Планк усиленно занимался этой проблемой, сообщая регулярно полученные результаты в докладах на заседании Берлинской Академии наук. Таких докладов за указанный период было пять. Итоговое сообщение было сделано на 71-м заседании Общества естествоиспытателей в Мюнхене и в виде большой статьи «О необратимых процессах излучения» опубликовано в 1900 г.<sup>80</sup>

<sup>78</sup> Клейн М. Макс Планк и начало квантовой теории.— УФН, 1967, т. 92, вып. 4.

<sup>79</sup> Лауэ М. История физики. М., 1956, с. 149.

<sup>80</sup> См.: Planck M. Ann. d. Phys., 1900, 1. Русск. пер. см. в [44, с. 191].

Начало этой статьи весьма характерно для мировоззрения Планка того времени:

*«Общепризнано, что тепловое излучение также удовлетворяет требованиям второго начала, что, например, при обмене излучением тел с различной температурой их температуры выравниваются. И уже Г. Кирхгоф, опираясь на этот факт, смог обосновать свою теорию испускательной и поглощательной способностей тел. Поэтому успешное познание электромагнитной природы теплового излучения выдвинуло неотложную задачу: осмыслить второе начало термодинамики в его применении к тепловому излучению в чисто электромагнитном плане, а если возможно, то также и доказать его. Отправным пунктом при этом, конечно, является наше понимание явлений испускания и поглощения теплового излучения как электромагнитных процессов» [44, с. 191].*

За исследованиями Планка внимательно следил Больцман, который, будучи искушенным в вопросах, касающихся необратимости, понял, что мысль Планка устремлена не в том направлении. Анализ и критике планковских идей он посвятил несколько работ [85], где, в частности, показал, что предположение Планка относительно того, что резонатор может односторонне, а потому необратимо, воздействовать на энергию окружающего его поля излучения, противоречит классической динамике. Больцман отмечал, что в уравнениях электродинамики нет ничего такого, что исключало бы процессы, обратные тем, которые рассматривал Планк. Следовательно, сами по себе законы электродинамики не могут описывать необратимый переход излучения к равновесному состоянию, подобно тому, как законы механики не могут описать необратимый процесс установления в газе. Для этого нужны дополнительные предположения, выходящие за рамки теории электромагнетизма, гипотезы статистического характера. Подчеркивая эту мысль, он писал:

*«Так же как и в теории газов, можно и в излучение ввести вероятное состояние, при котором волны не упорядочены, а различным образом взаимодействуют между собой».*

Предлагая ввести в теорию излучения гипотезу, аналогичную гипотезе «молекулярного беспорядка» для газов, Больцман обращал внимание Планка на то, что тогда для излучения можно было бы сформулировать теорему, которая играла бы роль  $H$ -теоремы в молекулярно-кинетической теории газов, и только тогда можно было бы понять процесс установления равновесного состояния в случае излучения. Таким образом, великий австрийский физик смело перенес идеи, разработанные им в молекулярно-кинетической теории, на процессы электромагнитного излучения. Этот шаг имел большое научное и методологическое значение: именно он подготовил почву, на которой Планк воздвиг здание квантовой теории.

Выше говорилось о статистических идеях Михельсона и Вина применительно к проблеме теплового излучения. Однако следует отметить, что никто не проникал так глубоко в сущность возникших здесь проблем, как Больцман. В упомянутых выше его работах можно найти много замечательных идей, показывающих

наглядно справедливость сказанного. Так, мы читаем в одном месте:

*«Представим себе, что вначале резонатор находится в состоянии колебания, окружающая его среда (представляемая неограниченной) находится в состоянии покоя без электрической и магнитной поляризации. Тогда, после того как резонатор испустил электрические волны, он вскоре приходит в состояние покоя. Но так как на него действуют возбуждаемые им электрические силы, то процесс начинается снова. Теперь уже волны падают на резонатор и приводят его в колебание. Следовательно, если при прямом процессе электрические силы исчезают, то при обратном процессе они появляются вновь».*

Таким образом, Больцман представляет себе процесс излучения не непрерывным, а дискретным: он является как бы цепочкой последовательных актов испускания. Высказанные Больцманом идеи о связи процессов излучения и поглощения, о связи излучающего тела и поля излучения нашли свое подтверждение в дальнейшем при развитии квантовой теории. Безусловно, эти идеи оказали свое влияние на исследования Планка, связанные с поисками функции Кирхгофа. Много лет спустя Планк вспоминал этот период своей научной деятельности:

*«Я надеялся, что для любого начального состояния линейного осциллятора применение теорий Максвелла должно бы привести к необратимым процессам излучения, которые должны бы завершиться стационарным состоянием термодинамического равновесия, в котором излучение полости обладает искомым, соответствующим излучению черного тела, распределением энергии.*

*Поэтому я начал прежде всего исследование абсорбции и эмиссии электромагнитных волн через посредство резонанса. При этом я держался мнения, что взаимодействие между осциллятором, возбуждаемым электродинамической волной, поглощающим и испускающим энергию, и возбуждающей волной представляет необратимый процесс. Однако это мнение, выраженное в столь общем виде, ошибочно, на что тотчас же отчетливо указал Л. Больцман. Ибо весь процесс столь же хорошо может протекать и в обратном направлении. Нужно только в некоторый момент времени изменить знак напряженностей магнитного поля на обратный при сохранении направления электрических напряженностей. При этом осциллятор будет снова «засасывать» энергию, излученную в виде сферических волн такими же сферическими волнами, и снова отдавать энергию, поглощенную из возбуждающего излучения. Следовательно, о необратимости при подобном процессе не может быть и речи»<sup>81</sup>.*

Для того чтобы продвинуться дальше в теории теплового излучения, Планк вводит так называемую гипотезу естественного излучения; аналогичную гипотезе молекулярного хаоса в молекулярно-кинетической теории. Необходимость этой гипотезы непосредственно вытекала из того, что нужно было

*«введение ограничивающего условия, которое бы сразу исключило никогда не происходящие в природе процессы, как концентрические направленные внутрь шаровые волны, а вместе с тем исключало бы возможность одновременного обращения знака всех магнитных напряженностей. Этот шаг,— продолжает Планк,— я сделал путем введения гипотезы «естественного излучения», содержание которой сводится к тому, что отдельные парциальные гармонические волны, из которых состоит тепловое излучение, полностью некогерентны»<sup>82</sup>.*

<sup>81</sup> Планк М. Научная автобиография [32].

<sup>82</sup> Там же.

К 1900 г. Планк понял, что, оставаясь только на позициях феноменологизма (что характерно, как мы видели, в его работах до этого периода), выйти из тупика не удастся. Необходим радикальный шаг — перенос идей Больцмана из области молекулярно-кинетической теории на область излучения. Признав эту необходимость, Планк делал крутой поворот в своем мировоззрении, ибо это означало переход на позиции атомистики со всеми вытекающими отсюда последствиями. Этот шаг был весьма нелегким для человека, воспитанного на традициях феноменологизма. И вряд ли сам Планк понимал в этот период своей деятельности все значение этого шага для физики.

Поскольку Планк при вычислении энтропии излучения воспользовался статистическим методом Больцмана, представляет интерес сопоставление точек зрения Больцмана и Планка. Здесь следует прежде всего указать, что до осени 1900 г. статистические идеи Больцмана были чужды физическому мировоззрению Планка. Лишь только тогда, когда Планк понял решающую роль энтропии в решении проблемы абсолютно черного излучения, он обратился к основной работе Больцмана «Об отношении между вторым началом термодинамики и теорией вероятности», опубликованной в 1877 г. Обратим еще раз внимание на ту ее часть, которая больше всего привлекла Планка.

Больцман рассматривает идеальный газ, состоящий из  $N$  молекул, причем энергия каждой молекулы может принимать только определенные дискретные значения, образующую арифметическую прогрессию  $0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \dots, M\epsilon$ . При этом точка зрения Больцмана сводится к тому, что предлагаемая модель газа является фикцией. Он пишет по этому поводу:

*«Конечно, эта фикция не соответствует какой-либо реализуемой механической ситуации, но зато эту задачу гораздо легче описать математически, при чем она прямо переходит в задачу, которую и надлежит исследовать, если допустить, что соответствующие величины становятся бесконечными. Этот метод рассмотрения проблемы на первый взгляд кажется очень абстрактным; тем не менее он в общем есть наиболее быстрый способ достижения цели в подобных проблемах, и если бы кто-либо считал, что все бесконечное в природе не имеет смысла, кроме случаев предельных процессов, то бесконечное разнообразие возможных энергий, приходящихся на каждую молекулу, невозможно было бы понять как-либо иначе, чем при помощи предельного случая, который возникает, когда каждая молекула может получать все больше и больше скорости».*

Введение Больцманом предположения о дискретности энергии молекул с минимальной ее величиной  $\epsilon$  являлось лишь вспомогательным математическим приемом, позволившим австрийскому физiku показать, что в равновесном состоянии распределение молекул подчиняется «распределению Больцмана»  $e^{-\epsilon/(kT)}$ . Никакого физического смысла в своем допущении о дискретности энергии молекул Больцман не видел. В этом, как мы увидим дальше, существенное отличие точки зрения Планка от вышеприведенных идей Больцмана.

Отметим наиболее существенные отличия в вычислениях обоих ученых. Как мы помним, согласно Больцману, любое состояние

газа как целого, когда ему передается полная энергия  $P\varepsilon$ , где  $P$  — достаточно большое целое число, характеризуется набором целых чисел  $\omega_0, \omega_1, \dots, \omega_M$ , которые представляют число молекул, имеющих энергию  $0, \varepsilon, 2\varepsilon, \dots, M\varepsilon$ . При этом величины  $\omega$  удовлетворяют двум условиям, выражающим фиксированное число частиц и полную энергию:

$$\sum_{r=1}^M \omega_r = N, \quad \sum_{r=1}^M r\omega_r = P. \quad (\text{XVII.1})$$

Каждое из указанных состояний, характеризуемое набором чисел  $\omega_r$ , может быть достигнуто многими способами (по Больцману, комплексами), зависящими от того, какие из молекул обладают энергиями  $0, \varepsilon, 2\varepsilon, \dots$ . Общее же число комплексов для данного распределения

$$W_B = \frac{N}{\omega_0! \omega_1! \omega_2! \dots}$$

Основное допущение Больцмана состояло в том, что любая комплексия с заданным распределением энергии по молекулам встречается с такой же вероятностью, как и другая комплексия. Это означает, что вероятность состояния с заданным набором  $\omega_r$  равна величине  $W_B / \sum W_B$ , где суммирование распространяется по всем  $\omega_r$ , удовлетворяющих условиям (XVII.1).

В результате Больцман приходит к формуле

$$S = k \ln W,$$

где  $W$  — термодинамическая вероятность, вычисляемая в соответствии с предложенной им процедурой. С другой стороны, Планк смотрит на это соотношение как на способ определения вероятности, поскольку он не может ввести в излучение процедуру ее подсчета, аналогичную больцмановской процедуре для газа.

*«По моему мнению, — пишет он, — это условие, по существу, равносильно определению вероятности  $W$  потому, что в гипотезах, лежащих в основании электромагнитной теории излучения, мы не имеем абстрактно никакого отправного пункта для суждения о такой вероятности, в котором был бы определенный смысл».*

Как поступает Планк, конкретно вычисляя указанную вероятность и связывая ее с энтропией, мы увидим дальше.

Подчеркнем еще раз следующее обстоятельство: хотя Больцман и использовал понятие «элементов» энергии  $\varepsilon$  для реализации своего комбинаторного метода, он полагал, что всегда можно совершить предельный переход  $\varepsilon \rightarrow 0$ , когда нужно избавиться от дискретности, ибо последняя, по его мнению, не имела физического смысла. Что касается Планка, то, полагая неприменимость теоремы о равном распределении энергии по степеням свободы, он, естественно, не мог согласиться с возможностью такого предельного перехода.

Однако как бы там ни было, Планк решил реализовать идею Больцмана о статистическом характере второго начала термоди-

намики в своем теоретическом анализе проблемы излучения черного тела и применить логарифмическую зависимость между энтропией и вероятностью состояния системы к излучателю, рассматриваемому как совокупность большого числа излучающих центров (резонаторов). Посмотрим, каким образом и к каким последствиям пришел Планк, развивая указанную идею.

### Доклады Планка в Немецком физическом обществе 19 октября и 14 декабря 1900 г. Квантовая гипотеза

19 октября 1900 г. Планк доложил Немецкому физическому обществу в Берлине первую из двух своих работ, посвященных выводу и обоснованию найденного им закона распределения энергии в спектре абсолютно черного тела. Доклад назывался «Об одном улучшении спектрального закона Вина». На этом же заседании общества перед Планком выступил Курлбаум, доложивший результаты проведенных им совместно с Рубенсом измерений длинноволновой части спектра. Свой доклад Планк начинает с указания на результаты Курлбаума и Рубенса:

*«Доложенные в настоящем собрании г-ном Курлбаумом результаты измерений энергии в длинноволновой части спектра, которые он провел совместно с г-ном Рубенсом, подтверждают наблюдения Луммера и Принсгейма и показывают, что закон распределения Вина не имеет того всеобщего значения, как это ему неоднократно приписывали. Этот закон носит скорее характер некоторого предельного закона, принимающего особенно простой вид в области коротких волн, или, что то же самое, в области низких температур»<sup>83</sup>.*

Далее Планк излагает свою точку зрения, исходя, как он говорит, из общих соображений электромагнитной теории:

*«Согласно этой теории, закон распределения энергии может быть получен сразу, как только станет известна энтропия излучения системы линейных резонаторов  $S$  как функция энергии колебаний  $U$ ».*

Поскольку в описании процессов необратимого обмена между планковским резонатором и возбужденным им полем излучения решающую роль играет вторая производная энтропия по энергии  $d^2S/dU^2$ , то Планк вычисляет ее для случая виновского закона. Не приводя в рассматриваемом докладе детали вычислений, он дает готовый результат:

$$\frac{d^2S}{dU^2} = \frac{\text{const}}{U}$$

Планк указывает, что ранее, до точной экспериментальной проверки формулы Вина, он был склонен это соотношение между энергией и энтропией излучения считать универсальным вследствие его простоты. Теперь же он склонен пересмотреть свою точку зрения.

*«Хотя это и не так очевидно,— говорит Планк,— возможно, что левая часть этого выражения не имеет того всеобщего значения, как это я раньше думал... В результате я пришел к заключению, что можно сконструировать совершенно произвольное выражение для энтропии, которое, хотя и было бы слож-*

<sup>83</sup> Planck M. Physikalische Abhandlungen und Vorträge. Braunschweig, 1958, Bd. I. См. также [44, с. 249].

нее выражения Вина, но удовлетворяло бы, подобно ему, всем требованиям термодинамической и электромагнитной теории.

Мне стало ясно, что если положить

$$\frac{d^2S}{dU^2} = \frac{\alpha}{U(\beta+U)},$$

то тогда можно получить выражение, которое наряду с простотой будет удовлетворять всем наблюдавшимся фактам. Из всех выражений наиболее простым будет то, которое представляет энтропию  $S$  как логарифмическую функцию  $U$ . (Это лежит в основе новой теории вероятностей, а также при малых  $U$  переходит в закон Вина.)

Используя выражение  $dS/dU=1/T$ , а также закон смещения Вина, я получил следующую двухконстантную формулу излучения:

$$E_\lambda = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{e^{C_2/(\lambda T)} - 1},$$

которая, как можно видеть, значительно лучше соответствует опубликованным опытным данным, нежели любое из всех спектральных уравнений, которые до сих пор предлагались, как, например, Тизена, Луммера — Янке и Луммера — Принсгейма».

Так просто и скромно появилась на свет знаменитая формула излучения, которой суждено было революционизировать не только теорию излучения, но и всю физику.

Доклад не произвел на слушателей впечатления, хотя присутствующие и отнеслись к нему с интересом. Ведь предложенная им формула в лучшем случае могла рассматриваться как удачно найденное соотношение, не имеющее убедительного физического обоснования.

Рубенс, присутствовавший на заседании, сразу же после доклада Планка провел сопоставление своих экспериментальных данных с данными, вычисленными по новой спектральной формуле. Он получил полное согласие между ними и сообщил об этом Планку. Но последний не был удовлетворен, так как задача еще не была решена до конца: теоретического обоснования нового закона излучения еще не было.

Много лет спустя, вспоминая в нобелевском докладе (2 июля 1920 г.) это время, Планк говорил:

«Если бы даже формула излучения оказалась совершенно точной, то она имела бы очень ограниченное значение, исключительно как удачно подобранное, интерполяционное выражение. Поэтому я со дня установления этой формулы поставил себе задачей сообщить ей реальное физическое значение. Этот вопрос привел меня к изучению зависимости между энтропией и вероятностью, т. е. к идеям Больцмана. После нескольких недель наиболее напряженной за всю мою жизнь работы потемки прояснились и передо мной забрезжил свет новых далей» [20, с. 142—143].

С октября по декабрь 1900 г. Планк усиленно работал над теоретическим обоснованием своего спектрального закона. Именно в этот период он понял всю ограниченность феноменологизма и великие возможности молекулярно-кинетических представлений. Его мировоззрение в эти несколько недель претерпело глубокую эволюцию, которая коренным образом отразилась на всей его последующей научной деятельности.



Теоретическое обоснование своей формулы Планк также доложил Немецкому физическому обществу 14 декабря 1900 г. Этот день, по собственному признанию Планка, и явился «днем рождения квантовой теории». Доклад назывался «К теории распределения энергии излучения нормального спектра». В вводной части доклада Планк говорил:

*«Несколько недель тому назад я имел честь обратить Ваше внимание на новую формулу, которая, как мне кажется, выражает закон распределения энергии по всей спектральной области нормального спектра. Эта формула давала неплохое совпадение с известными в то время и опубликованными опытными данными...*

*Энтропия обуславливается беспорядком и, по моему мнению, этот беспорядок должен отразиться на тех нерегулярностях, которые испытывают в стационарном поле излучения амплитуды и фазы колеблющихся резонаторов за промежутки времени, достаточно большие по сравнению с временем колебания.*

*Постоянную энергию системы стационарно колеблющихся резонаторов по этому можно толковать как результат усреднения по времени, или, что то же самое, как среднюю величину большого числа одинаковых резонаторов, настолько удаленных один от другого, что они непосредственно не могут действовать друг на друга. Поскольку энтропия резонатора обуславливается одновременным распределением энергии по многим осцилляторам, то я предполагаю, что ее величина может быть вычислена путем введения вероятностных представлений в теорию электромагнитного излучения...*

*Это допущение подтвердилось. Я получил выражение для энтропии монохроматически колеблющегося резонатора, а отсюда распределение энергии излучения в стационарном состоянии, т. е. в нормальном спектре. При этом оказалось достаточно только гипотезы «естественного излучения», которая здесь была использована значительно шире, чем это было до сих пор.*

*Сегодня я не ставлю перед собой задачу изложить систематически дедуктивный путь во всем его объеме, на котором основываются законы электромагнитного излучения, термодинамики и теории вероятностей. Ядро всей теории легко обозримо, если остановиться на главном — выводе спектральной формулы на основе введения универсальных постоянных, которая дает распределение энергии по цветам в нормальном спектре, а также на расчете температуры излучения, используя для этого вторую универсальную постоянную».*

Далее Планк переходит к изложению основной идеи расчета, не вдаваясь, однако, в детали вычислений. Он принимает, что излучающее тело состоит из  $N$  одинаковых резонаторов, расположенных так, что они не влияют друг на друга. При обмене энергией между двумя осцилляторами термодинамическое состояние всей системы не изменится, в то время как с точки зрения электромагнитной теории эти состояния будут различны. Мерой энтропии системы осцилляторов будет вероятность ее состояния, которая определяется как число всех возможных «электромагнитно различных» размещений энергии между всеми осцилляторами системы. Однако для того чтобы вычислить число этих размещений, а следовательно, и вероятность состояния системы, Планк с необходимостью должен был ввести в свою теорию элемент, совершенно чуждый классической физике, а именно предположить, что полная энергия системы резонатора складывается из конечного числа элементарных, далее неделимых порций энергии — квантов.

*«Если энергию рассматривать как неограниченно делимую величину, — говорит Планк, — то распределение энергии возможно бесконечным числом способов. Мы рассмотрим, однако, и это есть существенный пункт всего расчета,*

энергию как состоящую из совершенно определенного числа конечных равных частей, и введем при этом универсальную постоянную  $h=6,55 \cdot 10^{-27}$  эрг·с. Эта постоянная, умноженная на частоту резонаторов  $\nu$ , дает элемент энергии  $\epsilon$  в эргах, и при делении энергии  $E$  на  $\epsilon$  мы получим числа элементов энергии  $P$ , которые распределены между резонаторами.

Именно в этом пункте Планк отошел от статистики Больцмана.

Введенное Планком представление о конечных порциях энергии — квантах, по выражению одного из современников, «неслышанно новая, только по необходимости введенная идея». Борн писал о квантовой гипотезе: «Только тот, кто, как я, вырос в классических традициях, может полностью оценить смелость этой идеи» [4]. Следует отметить, что Планк рассматривал распределение энергии конечными квантами не как свойство самого излучения, а как результат его взаимодействия с веществом.

Рассказав далее в общих чертах ход своих вычислений, Планк говорит:

*«Идя указанным выше путем, нетрудно получить закон нормального распределения энергии, который может быть представлен в виде*

$$U_\nu g\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{e^{h\nu/(kT)} - 1}.$$

*Эта формула точно совпадает с данной мною раньше спектральной формулой:*

$$E_\lambda d\lambda = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{e^{C_2/\lambda T} - 1} d\lambda.$$

Планк также указывает, что он намерен

*«в ближайшее время в другом месте сообщить более детально свои соображения вместе с вычислениями, а также дать обзор развития теории до настоящего времени».*

В 1901 г. Планк опубликовал подробности своих вычислений в работе «О законе распределения энергии в нормальном спектре» [44, с. 251]. Здесь им был дан первый в истории квантовой теории вывод «формулы Планка». В общих чертах он сводится к следующему. Вычисляя указанную выше вероятность распределения квантов энергии между резонаторами, Планк находит, что она должна быть равна

$$\omega = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)! P},$$

или, согласно формуле Стирлинга, приближенно

$$\omega = \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N P^P}.$$

Используя далее больцмановскую связь между энтропией и вероятностью состояния  $S_N = \ln \omega$ , Планк получает, что

$$S_N = k \ln \omega = k [(N+P) \ln (N+P) - N \ln N - P \ln P],$$

или после несложных преобразований

$$S_N = kN \left[ \left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) \ln \left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) - \frac{U}{\varepsilon} \ln \frac{U}{\varepsilon} \right],$$

так как, согласно квантовой гипотезе, полная энергия осцилляторов  $U_N = NU = P\varepsilon$  и, следовательно,  $P/N = U/\varepsilon$ .

Напомним, что здесь  $N$  — число резонаторов (их число достаточно велико и все они одинаковы),  $U$  — энергия, рассматриваемая как сумма дискретных равных друг другу элементов  $\varepsilon$ , число которых достаточно велико и равно  $P$ .

Последнее соотношение дает для энтропии одного осциллятора  $S = S_N/N$  выражение

$$S = k \left[ \left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) \ln \left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) - \frac{U}{\varepsilon} \ln \frac{U}{\varepsilon} \right].$$

Далее Планк показывает (мы опускаем эти вычисления), что закону Вина должна соответствовать следующая связь между энтропией и энергией одного осциллятора:

$$S = f(U/\nu).$$

Это означает, что энтропия должна являться некоторой функцией отношения энергии к частоте излученной резонатором волны. Так как указанная связь должна иметь общий характер, то, сравнивая два последних выражения, Планк заключает, что величина кванта энергии должна быть пропорциональна частоте излучения, т. е.

$$\varepsilon = h\nu.$$

Следовательно, для энтропии осциллятора получается выражение

$$S = k \left\{ \left(1 + \frac{U}{h\nu}\right) \ln \left(1 + \frac{U}{h\nu}\right) - \frac{U}{h\nu} \ln \frac{U}{h\nu} \right\}.$$

Константы  $h$  и  $k$  Планк называет универсальными постоянными.

Дифференцируя последнее равенство по энергии  $U$  и используя зависимость  $dS/dU = 1/\vartheta$ , где  $\vartheta$  — абсолютная температура, он находит, что

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{k}{h\vartheta} \ln \left(1 + \frac{h\nu}{U}\right),$$

откуда средняя энергия осциллятора

$$U = \frac{h\nu}{e^{h\nu/(k\vartheta)} - 1},$$

как и было найдено ранее полуэмпирическим путем.

В «научной автобиографии» Планк следующим образом кратко излагает ход своих исследований с октября по декабрь 1900 г.:

*«Так как для необратимости процесса обмена энергией между некоторым осциллятором и возбужденным им излучением определяющее значение имеют вторые производные энтропии осциллятора по его энергии, то я подсчитал значение этой величины для того случая, когда для распределения энергии спра-*

ведлив закон Вина, находившийся тогда в центре внимания, и пришел к тому замечательному результату, что в этом случае обратная величина указанной производной... пропорциональна энергии. Эта связь была так поразительно простой, что некоторое время я считал ее совершенно общей и старался обосновать теоретически. Однако шаткость такого понимания скоро обнаружилась перед результатами новых измерений: если для коротких волн закон Вина отлично подтвердился также и впоследствии, то для длинных волн установили сперва Луммер и Принсгейм заметное отклонение, а проведенные Рубенсом и Курлбаумом совершенные измерения с плавиковым шпатом и калийной солью обнаружили совершенно иное, однако опять-таки простое отношение, что величина пропорциональна не энергии, а квадрату энергии при переходе к большим значениям энергии и длин волн.

Так прямыми опытами были установлены для функции две простые границы: для малых энергий — пропорциональность (первой степени) энергии, для больших — квадрат энергии. Понятно, что, так же как любой принцип распределения энергии дает определенное значение  $R$  (так Планк обозначил обратное значение второй производной  $d^2S/dU^2$  — Я. Г.), так и всякое выражение приводит к определенному закону распределения энергии и речь идет теперь о том, чтобы найти такое выражение  $R$ , которое давало бы установленное измерением распределение энергии. Но теперь ничего не было естественнее, как составить для общего случая величину в виде суммы двух членов: одного первой степени энергии, а другого второй степени энергии, так что для малых энергий будет решающим первый член, а для больших энергий — второй; вместе с тем была найдена новая формула излучения, которую я предложил на заседании Берлинского физического общества 19 октября 1900 г. и рекомендовал для исследования.

Утром следующего дня меня разыскал мой коллега Рубенс и рассказал, что он по окончании заседания еще в ту же ночь сравнил мою формулу со своими данными измерений и везде нашел удовлетворительное согласие. Также Луммер и Принсгейм, которые вначале полагали, что нашли отклонения, скоро ответили свои возражения, потому что, как сообщил мне устно Принсгейм, выяснилось, что найденные отклонения были вызваны ошибками расчета.

Последующими измерениями формула излучения также подтверждалась, а именно тем точнее, чем к более тонким методам измерения переходили. Однако формула измерения, если предполагать ее абсолютно тонкую истинность, была сама по себе только случайно угаданным законом, имеющим только формальное значение. Поэтому в день, когда она была установлена, я занялся задачей придать ей действительный физический смысл, и этот вопрос привел меня самого к рассмотрению связи между энтропией и вероятностью, следовательно, и к ходу мыслей Больцмана.

Так как энтропия  $S$  — аддитивная, а вероятность  $W$  — мультипликативная величина, то я положил просто  $S = k \ln W$ , где  $k$  — универсальная постоянная. При этом я исследовал вопрос, может ли то выражение для  $W$ , которое получится, если для энтропии  $S$  подставить значение, соответствующее найденному из закона излучения, быть истолковано как величина вероятности.

В результате исследования оказалось, что это в самом деле возможно и что  $k$  представляет так называемую абсолютную газовую постоянную, отнесенную не к грамм-молекуле или к молу, а к молекуле...

Что касается величины  $W$ , то оказалось, что для того, чтобы можно было истолковать ее как некоторую вероятность, необходимо было ввести некоторую новую универсальную постоянную, которую я обозначил через  $h$ , и так как она имеет размерность произведения (энергия·время), то я назвал ее элементарным квантом действия. Таким образом, и для излучения было установлено существование энтропии как меры вероятности в больцмановском смысле» [20, с. 16—17].

Из формулы излучения Планка как следствия вытекали закон Стефана — Больцмана и закон смещения Вина, что было показано самим Планком, а также распределение Вина и Рэлея — Джинса. На рис. 33 показаны кривые распределения интенсивности черного

излучения в соответствии с законами Планка (1), Вина (2) и Рэля — Джинса (3).

Действительно, интегрируя по частотам, получим суммарную плотность излучения абсолютно черного тела:

$$U = \int_0^{\infty} U_{\nu} d\nu = \int_0^{\infty} \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{e^{h\nu/(k\theta)} - 1} = \sigma\theta^4.$$

Далее, определяя условие экстремума  $U$ , т. е. вычисляя производную  $dU/d\lambda$ , можно найти связь между  $\lambda$  и  $\theta$ . Она имеет вид

$$\lambda_m \theta = b,$$

где  $b$  — корень определенного трансцендентного уравнения. Поскольку опытные значения констант, входящих в указанные законы, были известны, то, сопоставляя полученные теоретические значения констант с их опытным значением, можно было из двух уравнений вычислить универсальные постоянные  $h$  и  $k$ . Они оказались равными:  $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$  эрг · с,  $k = 1,346 \cdot 10^{-16}$  эрг/град<sup>84</sup>.

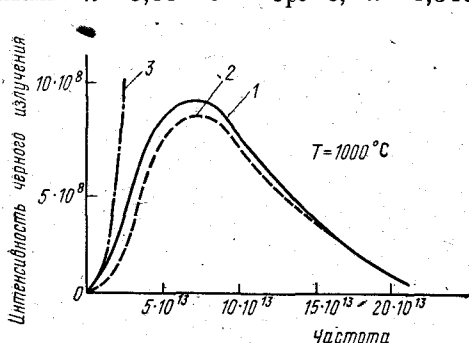


Рис. 33. Сравнение кривых распределения Планка, Вина, Рэля — Джинса

Вопрос о константах Планк подверг специальному обсуждению в работе «Об элементарном кванте материи и электричества». В частности, он показал здесь, что коэффициент пропорциональности между энтропией и логарифмом вероятности состояния является универсальной постоянной, отнесенной к одной молекуле. Планк подчеркивал позже, что хотя константа  $k$  и носит имя Больцмана, последний никогда не придавал ей

большого значения и не дал ее числового значения. Планк вычислил также заряд электрона и нашел хорошее соответствие между полученным результатом и данными Рихарца и Дж. Дж. Томсона. Это позволило ему сделать вывод, что следует «говорить не о приближенном характере теории, а о ее абсолютной точности».

Как же была воспринята современниками Планка его удивительная квантовая гипотеза, столь отличающаяся по духу от идей и основ классической физики, идущая вразрез со всем физическим мировоззрением того времени?

После исторического заседания 14 декабря — дня, положившего начало квантовой теории, а вместе с ней и всей современной физике, коллеги Планка расходились с двойственным чувством. С одной стороны, они ничего не могли возразить против теоретического вы-

<sup>84</sup> Современные значения этих постоянных:  $h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$  Дж · с;  $k = 1,380662 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

вода закона излучения, о котором только что услышали. Но с другой стороны, слишком новой и необычной была гипотеза, положенная в основу этого вывода. Ее необычность заключалась в том, что она не укладывалась в рамки классической физики, согласно представлениям которой обмен энергией между отдельными излучениями мог происходить только непрерывно и в любых количествах. Это представление казалось само собой разумеющимся и никогда не вызывало сомнений. Квантовая же гипотеза Планка ставила под сомнение этот «очевидный» факт — она трактовала энергетический обмен как прерывный, дискретный процесс.

Однако никто из физиков, включая и самого автора квантовой гипотезы, в этот день не представлял себе, что присутствует при рождении новаторской революционной теории, которой вскоре суждено было преобразовать всю физику. Небольшой круг специалистов — теоретиков и экспериментаторов, занимающихся вопросами излучения, дискутировали о формуле Планка, отмечая необычность гипотезы, положенной в основу вывода, и слабые места этого вывода.

Сам Планк получил большое моральное удовлетворение, когда узнал об одобрении его гипотезы Больцманом. Последний, ознакомившись с содержанием доклада от 14 декабря, прислал Планку письмо, в котором выразил интерес и согласие с изложенными там идеями.

В период 1900—1905 гг. в физической литературе не появлялось каких-либо откликов на необычную гипотезу Планка. И хотя данная им формула излучения была признана единственно правильной, поскольку она хорошо совпадала с опытными данными, понятие о квантах, предложенное для обоснования формулы, было принято весьма сдержанно.

### Отношение к квантовой гипотезе современников Планка

В какой-то мере этот факт можно объяснить тем, что в период революционных открытий 1900—1905 гг. теория излучения не являлась центральной проблемой физики и не стояла в центре физических дискуссий того времени, как это было, например, с явлением радиоактивности, открытием и исследованием электрона и другими новейшими открытиями. Следует вспомнить и тот факт, что это было время острых нападок Маха и его последователей на Больцмана и молекулярно-кинетическую теорию.

Каково было отношение к квантовой гипотезе после 1905 г.?

Английские ведущие физики Рэлей и Джинс, работавшие в области теории излучения, не сочувствовали квантовой гипотезе и не сделали попыток развить ее дальше, хотя и уделили ей внимание в дискуссии на страницах журнала «Nature». Сопоставляя свой подход к проблеме излучения с планковским, Рэлей писал:

*«Критическое сравнение двух приемов представляло бы интерес, но пока последующая аргументация Планка не имела успеха, я не в состоянии понять его метод. Поскольку его формула применима ко всем длинам волн, она имела бы большее значение, если бы она была надежно установлена. С другой*

стороны, рассуждение, ведущее к уравнению  $\rho(\nu T) = (8\pi\nu^2/c^3)kT$ , очень просто и эта формула представляется мне необходимым следствием закона равномерного распределения энергии, установленного Максвеллом и Больцманом. Мне трудно понять, как другой прием, также базирующийся на идеях Больцмана, может привести к иному результату» [79, в. III].

Джинс, признавая универсальный характер закона о равномерном распределении энергии по степеням свободы, делал все возможное, чтобы вывести закон излучения на основе классических представлений, и критиковал Планка за «непоследовательность» его статистических идей. В частности, он указывал, что Планк не должен был, вводя дискретные порции энергии  $\epsilon$ , на этом остановиться, а что следовало бы перейти к пределу  $\epsilon \rightarrow 0$  и тогда средняя энергия осциллятора оказалась бы равной  $kT$  в полном соответствии с теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

Первым ученым, кто не только отдал должное квантовой гипотезе, но и внес в нее нечто принципиально новое, был А. Эйнштейн. Путь, которым продвигался Планк в поисках решения проблемы черного излучения, Эйнштейн назвал «*столь же рискованным, сколь и гениальным*». В своей классической работе «Об одной эвристической точке зрения, касающейся возникновения и превращения света», опубликованной в 1905 г., Эйнштейн пошел значительно дальше Планка, сделав предположение, что само излучение ведет себя так, как если бы оно состояло из квантов энергии. Это допущение позволило ему легко и просто объяснить такие явления, как фотоэффект, правило Стокса для флуоресценции и фотоионизации газов. Эти явления не могли быть объяснены ранее на основе классической электромагнитной теории света.

В последующие годы Эйнштейн неоднократно возвращался к проблеме излучения и, в частности, к квантовой гипотезе. Не мог он, естественно, пройти и мимо дискуссии о законе равномерного распределения энергии по степеням свободы, в которой, как указывалось выше, принимали участие ведущие физики того времени — Г. Лоренц, Рэлей, Джинс, Рити и др. В 1909 г. Эйнштейн опубликовал работу «К современному состоянию проблемы излучения», в которой высказал свою точку зрения по дискутируемому предмету. Он отметил, что Джинс не прав в своем утверждении относительно универсальности закона распределения энергии по степеням свободы.

*«Мнению Джинса, — писал Эйнштейн, — можно противопоставить утверждение о том, что применять общие результаты статистической механики к полости, заполненной излучением, по-видимому, недопустимо».*

Вместе с тем Эйнштейн пишет:

*«Нельзя сомневаться в том, что наши современные теоретические представления с необходимостью приводят к закону, защищаемому Джинсом. Но с не меньшей уверенностью можно утверждать, что закон Джинса противоречит опыту»* [62, с. 166].

Точка зрения Эйнштейна сводится к тому, что Планк, вводя принципиально новое представление о квантах, в основу своей

теории положил сугубо классические представления — статистику Больцмана и электродинамику Максвелла — Лоренца. Последовательное применение этих теорий неизбежно должно приводить к закону Рэлея — Джинса:

*«Формула излучения Планка несовместима с теоретическими основами, из которых Планк исходил».*

Эйнштейн предлагает видоизменить теорию Планка таким образом, чтобы постулировать квантовую гипотезу, которая в этом случае явилась бы не чужеродным элементом, а основой теории.

Вот мнение некоторых физиков о гипотезе Планка. Макс Борн вспоминает:

*«Я позволю себе говорить о моем собственном опыте. В Геттингене, насколько я припоминаю, я ничего не слышал о квантах; также и в Кембридже, где я весной и летом 1906 г. несколько месяцев слушал лекции Дж. Дж. Томсона и Лармора...»*

*Только тогда, когда я осенью 1906 г. приехал в Бреславль к Луммеру и Принсгейму, я попал в настоящую квантовую атмосферу. Ибо оба они внесли существенный вклад в экспериментальное изучение черного излучения. Но, хотя в центре дискуссии стояла формула Планка, обсуждающие склонны были гипотезу Планка о квантовании энергии рассматривать как предварительную рабочую гипотезу» [4].*

А. Эйнштейн впоследствии вспоминал:

*«Вскоре после основополагающей работы Планка» стало ясно, «что ни механика, ни термодинамика не могут претендовать на полную точность» (за исключением предельных случаев)...»*

Уже вскоре после появления основной работы Планка он увидел,

*«к каким следствиям ведет этот закон теплового излучения как для фотоэлектрического эффекта и других родственных ему явлений, так и для теплоемкости тел, в частности твердых тел» [62, т. 4].*

*«Закон квантов энергии  $h\nu$  Планка был не продолжением старой физики, а переворотом в ней. Следующие десятилетия все яснее показывали, насколько глубок был этот переворот и также насколько он был необходим. Именно с помощью квантов стало возможным понимание атомных явлений»<sup>85</sup>.*

Через десять лет после великого открытия Планка вопросы квантовой теории уже стояли в центре внимания первого Сольвеевского конгресса, специально созванного для обсуждения проблем квантовой теории. Участниками этого конгресса были выдающиеся физики, благодаря трудам которых квантовая теория получила признание и развитие в последующие годы. Среди них находились Планк, Эйнштейн, Нернст, Вин, Черрен и другие ученые, стоявшие у колыбели квантовой физики.

Выступая на открытии конгресса, Лоренц в своей речи отметил:

*«Наука далека от полного удовлетворения, которое еще двадцать лет назад могла бы дать кинетическая теория газов, мало-помалу распространенная на жидкости, на разбавленные растворы и систему электронов... Мы чувствуем себя как в тупике... Лишь прекрасная гипотеза об элементах энергии, впервые предложенная Планком и примененная к многочисленным явлениям Нернстом, Эйнштейном и др., оказалась проблемом света. Она открыла нам неожиданные перспективы, даже скептики должны признать ее важность и плодотворность. Она и является основной темой предстоящих суждений»<sup>86</sup>.*

<sup>85</sup> Лауэ М. Статья и речи. М., 1969.



Центральным докладом был доклад Планка «Законы теплового излучения и гипотеза элементарного кванта действия» [44, с. 282], в котором был дан обзор состояния квантовой теории за истекшее десятилетие и сделана попытка проанализировать физическое содержание константы  $h$  и ее роль в новых физических теориях.

Отдавая должное классической физике, Планк говорил:

*«Принципы классической механики, расширенные и оплодотворенные развитием электродинамики и электронной теорией, в частности, оправдали себя в высшей мере; следствием этого, а также стремлением к созданию единой физической картины мира объясняется появление надежды, что те же самые законы без существенных изменений успешно можно будет применить к тем физическим явлениям, законы которых описываются посредством статистического метода. В самом деле, развитие кинетической теории газов, казалось, в течение некоторого времени блестяще оправдывало связанные с ней ожидания...»*

*Отдельные трудности принципиального характера, возникавшие в различных местах этой теории, не могли казаться непреодолимыми, если принять во внимание большое количество гипотез, имевшихся в распоряжении классической динамики.*

*Сегодня мы должны сказать, что надежды, связанные с этой теорией, не оправдались, несмотря на расширение классической механики принципом относительности Лоренца — Эйнштейна, она оказалась слишком узкой, чтобы охватить физические явления, недоступные непосредственному восприятию нашими органами чувств. Поразительное противоречие между классической теорией теплового излучения черных тел и опытом является первым и едва ли оспоримым доказательством вышеприведенного утверждения...»*

*«Общие принципы термодинамики и электродинамики не ведут дальше закона излучения Вина»* — говорит Планк. Надо сказать, что великий ученый весьма болезненно переживал кризис основ классической физики. Характерными являются слова, сказанные им в 1912 г.:

*«Когда подумаешь о полном экспериментальном подтверждении, которое получила электродинамика Максвелла в самых тонких явлениях интерференции, когда подумаешь о невероятных трудностях, которые повлек бы за собой отказ от нее для всей теории электрических и магнитных явлений, то испытываешь какое-то отвращение, когда сразу разрушаешь эти основы».*

Многим физикам, воспитанным в духе классических идей, было трудно примириться с квантовой гипотезой, так же как и ее творцу. В качестве примера можно привести мнение Рэлея, высказанное им в 1911 г. в письме к Нернсту:

*«Я должен признаться, что мне не нравится то разрешение проблемы. Конечно, мне нечего сказать против выводов, вытекающих из квантовой гипотезы, которая в руках способных людей привела к некоторым интересным результатам. Но мне трудно представить, что картина в действительности имеет место».*

Как ученый, Планк сам был воспитан в духе идей классической физики, в развитии которой и его трудам принадлежит далеко не последнее место. С момента открытия кванта действия Планк лелеял надежду, что его гипотеза может найти свое место в рамках классической физики. Планк ряд лет потратил на попытки

<sup>86</sup> Старосельская-Никитина О. А., Полак Л. С. Макс Планк и первый Сольвеевский конгресс [32].

вывода квантовой гипотезы из классических теорий. И не только Планк предпринимал такие попытки. Все они, естественно, кончались неудачей. Люди, близко знавшие Планка в эти годы его научной деятельности, отмечали его неудовлетворенность, сложившейся в физике ситуацией. Так, М. Лауэ говорит:

*«Никто так сильно не страдал от утраты этого единства (единства классической физики.— Я. Г.), как сам Планк».*

А. Ф. Иоффе вспоминает, что когда в 1905 г. появилась работа Эйнштейна о фотонах и он, Иоффе, спросил мнение о ней Планка, то последний высказался в отрицательном духе. Планк считал, что в вопросах теории света следует оставаться в рамках классической электродинамики Максвелла,

*«которая так много дала физике и, наверное, еще много полезного даст в будущем; надо поэтому быть ей благодарным и без крайней необходимости не отступать от нее».*

Обращаясь к Иоффе, он добавил:

*«Лучше бы вы придумали, как понять факты, приведенные Эйнштейном, в рамках классической теории»<sup>87</sup>.*

В конце концов Планк понял, что с его гипотезой квантов в физику вошло нечто принципиально новое, несводимое к классическим представлениям, и он вынужден был примириться с этим. Много лет спустя он писал в своей научной автобиографии:

*«Мои тщетные попытки как-то ввести квант действия в классическую теорию продолжались в течение ряда лет и стоили мне немалых трудов. Некоторые из моих коллег усматривали в этом своего рода трагедию. Но я держусь другого мнения об этом, потому что польза, которую я извлекал из этого углубленного анализа, была весьма значительной. Ведь теперь я точно знал, что квант действия играет в физике гораздо большую роль, чем я вначале был склонен считать...» [20].*

Великий ученый нашел в себе мужество признать, что выход из тяжелой ситуации, сложившейся в теории теплового излучения, может быть только один: полный отказ от классических представлений о характере энергетического обмена между веществом и излучением.

Уже первые десятилетия XX в. принесли квантовой теории необычайный успех. Стало ясно, что концепция Планка открывает совершенно новые пути в развитии физики, что она приводит к новым взглядам на старые проблемы и намечает далеко идущие перспективы.

*«Кванты, как масляное пятно, быстро пропитали собой все области физики. Введение квантов устраняло некоторые трудности, относящиеся к удельным теплоемкостям газа, одновременно оно же позволило сначала Эйнштейну, затем Нернсту и Линдemanу и, наконец, в более совершенной форме Дебаю, Борну и Карману создать удовлетворительную теорию теплоемкости твердых тел и объяснить, почему закон Дюлонга и Пти, основанный на классической статистике, содержит важные исключения и выполняется, как и закон Рэлея, только в ограниченной области».*

<sup>87</sup> Иоффе А. Ф. Встречи с физиками. М., 1963.

*Кванты проникли в такую область науки, в которой их никто не ожидал встретить,— в теории газов»<sup>88</sup>.*

## Первые успехи квантовой гипотезы. Развитие квантовой теории теплоемкости твердого тела

Итак, квантовая теория, возникшая в недрах классической термодинамики и статистической физики в полном соответствии с диалектикой развития науки, начала проникать в сознание физиков, воспитанных на классических традициях. Вначале этот процесс протекал довольно медленно — уж слишком ново и необычно с классической точки зрения было представление о квантах энергии. Хотя противоречия и законы в области теории черного излучения и были объяснены на этой основе, требовались дальнейшие примеры эвристической ценности квантовой гипотезы. Решающий шаг в этом направлении был сделан А. Эйнштейном в 1905—1907 гг. В 1905 г. появилась работа «Об одной эвристической точке зрения, касающейся возникновения и превращения света» [62, с. 92], которую можно считать началом квантовой теории излучения. Эйнштейн сделал решительный шаг вперед после первоначальной гипотезы Планка, перенеся квантовые представления на процессы излучения и процессы поглощения<sup>89</sup>, т. е. на электромагнитное поле в целом, допустив, что оно само состоит из отдельных квантов-фотонов с энергией  $h\nu$ . Результатом этого явилось объяснение закономерностей фотоэффекта и знаменитая «формула Эйнштейна», вошедшая во все учебники физики. Именно за эту работу А. Эйнштейн был удостоен Нобелевской премии в 1921 г. В этой работе А. Эйнштейн, в частности, писал:

*«Теория света, оперирующая непрерывными пространственными функциями, приводит к противоречию с опытом, когда ее будут применять к явлениям возникновения и превращения света.*

*Я и в самом деле думаю, что опыты, касающиеся «излучения черного тела», фотолюминесценции, возникновения катодных лучей при освещении ультрафиолетовыми лучами и других групп явлений, связанных с возникновением и превращением света, лучше объясняются предположением, что энергия света распределяется по пространству дискретно. Согласно этому сделанному здесь предположению, энергия пучка света, вышедшего из некоторой точки, не распределится непрерывно во всевозрастающем объеме, а складывается из конечного числа локализованных в пространстве неделимых квантов энергии, поглощаемых или возникающих только целиком» [62, с. 93].*

В 1907 г. Эйнштейн сделал следующий шаг: он перенес идею Планка непосредственно на осциллятор. Он допустил, что энергия малых колебаний осциллятора квантуется, что система, совершающая малые колебания, может обладать энергией, лишь равной целому кратному  $h\nu$ . Этот шаг наметил правильный путь решения проблемы теплоемкостей твердого тела.

<sup>88</sup> Де Бройль Л. Исследования по теории квантов [48, с. 643].

<sup>89</sup> Здесь следует особо подчеркнуть, что это было принципиально новой идеей, поскольку квантовая гипотеза Планка относилась только к квантованию энергии вещества, в то время как процессы поглощения и испускания энергии рассматривались Планком как непрерывные в соответствии с представлениями классической электродинамики.

Вспомним, какие трудности возникали в классической теории теплоемкости, трудности, которые дали основание В. Томсону называть их в своих лекциях по молекулярной динамике, читанных в Балтиморе в 1884 г., «тучами, сгущающимися над динамической теорией теплоты XIX в.» [84, p. 32].

Согласно закону Дюлонга и Пти, грамм-атомная теплоемкость тел должна равняться 6 кал/град и не зависеть от температуры. Однако прямыми экспериментами был показан приближенный характер этого закона. Особенно значительные отклонения наблюдались при достаточно низких температурах.

Развитая Максвеллом и Больцманом теория теплоемкости, как мы видели, не объясняла расхождение эксперимента с данными теории. Хорошее совпадение получалось только в довольно узком интервале «комнатных» температур.

В основе классической теории теплоемкости лежал закон равномерного распределения энергии по степеням свободы, причем само это число степеней свободы определялось на основе грубых механических моделей. Вспомним, что этот же закон лежал и в основе классических представлений в области черного излучения, где приводил к «ультрафиолетовой катастрофе». Замена закона равномерного распределения энергии по степеням свободы законом Планка позволила преодолеть, казалось бы, безвыходный тупик. Не приведет ли в теории теплоемкости подобная замена к преодолению имеющихся здесь трудностей? Следует отметить, что еще В. Томсон в упоминавшихся выше балтиморских лекциях поставил под сомнение закон равномерного распределения энергии в качестве основы молекулярно-кинетической теории теплоемкости и вообще правомочность применения законов классической механики к молекулярным явлениям. Следует лишь удивляться необычайной научной интуиции великого английского физика.

В 1907 г. Эйнштейн опубликовал работу «Теория излучения Планка и теория удельной теплоемкости» [62, с. 134], первую работу, в которой квантовые представления были перенесены из области излучения на область молекулярных явлений. Здесь он показал, что средняя энергия осциллятора, согласно квантовой теории, отличается от того значения, которое дает классическая теория. Если согласно последней  $\bar{\epsilon} = hv$ , то в квантовой теории

$$\bar{\epsilon} = \frac{hv}{e^{hv/(kT)} - 1}.$$

Если рассмотреть твердое тело как совокупность  $N$  одномерных гармонических осцилляторов, колеблющихся независимо с одинаковой частотой  $\nu$ , то можно получить формулу теплоемкости, в которой отражена ее температурная зависимость:

$$c = 5,94 \frac{e^{hv/(kT)} \left( \frac{hv}{kT} \right)^2}{\left( e^{hv/(kT)} - 1 \right)^2}.$$

Из этой формулы при высоких температурах в качестве предельного случая вытекал закон Дюлонга и Пти. Это означало, что и сам закон равномерного распределения энергии есть предельный случай закона Планка. Вместе с тем, давая зависимость теплоемкости от температуры, теория Эйнштейна не приводила к правильному выражению этой зависимости при достаточно низких температурах: эксперимент указывал на кубическую зависимость, в то время как, согласно Эйнштейну, доминирующим оказывался экспоненциальный множитель. Однако успех теории был достаточно обнадеживающим, чтобы понять главное: указанный Эйнштейном путь является верным и дело теперь заключается в дальнейшем развитии и уточнении намеченной схемы.

Что касается расхождений теории и данных эксперимента в количественном отношении, то позже (в 1911 г.) Эйнштейн сам указал их причину. Она заключалась в том, что предложенная им модель твердого тела как совокупность осцилляторов, колеблющихся с одинаковой частотой, не соответствовала реальному положению вещей: допущение о независимости колебаний отдельных осцилляторов могло рассматриваться лишь как первое грубое приближение. На самом же деле колебания атомов решетки необходимо рассматривать во взаимосвязи и, следовательно, приписывать им одну и ту же частоту нельзя.

В том же 1911 г. В. Нернст и Ф. Линдеман<sup>90</sup> в развитие идей Эйнштейна предложили двухчленную формулу теплоемкости, предположив, что осцилляторы колеблются с двумя различными частотами  $\nu$  и  $\nu/2$ . Эта формула имела вид-

$$c = \frac{3}{2} R \left[ \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{h\nu/(kT)}}{(e^{h\nu/(kT)} - 1)^2} + \frac{\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)^2 e^{h\nu/(2kT)}}{(e^{h\nu/(2kT)} - 1)^2} \right].$$

Эйнштейн назвал работу Нернста и Линдемана «*поразительно хорошим предварительным решением задачи*».

Первое подробное изложение квантовой теории теплоемкости твердого тела было сделано Эйнштейном в 1911 г. на первом Сольвеевском конгрессе. Доклад Эйнштейна «К современному состоянию проблемы удельной теплоемкости» [62, с. 277] вызвал оживленную дискуссию, в которой приняли участие как сам докладчик, так и Г. Лоренц, А. Пуанкаре, Вин, Ланжевен, Линдеман и другие физики. В докладе Эйнштейн дал общую оценку теории теплоемкости твердого тела, подчеркнув при этом:

*«Один из самых первых и блестящих успехов молекулярно-кинетической теории теплоты одержала в области удельной теплоемкости, когда была точно вычислена удельная теплоемкость одноатомного газа на основе его уравнения состояний». Но, указывает он далее, «молекулярная механика не может дать правильных значений удельной теплоемкости твердых тел, по крайней мере при низких температурах».*

<sup>90</sup> См.: Nernst N., Lindeman F. Sitzangsber. preuss. Akad. Wiss., 1911, S. 22.

Единственно правильный путь решения этой проблемы — использование квантовых представлений Планка. Однако полученная Эйнштейном формула теплоемкости твердого тела дает лишь качественное, приближенное совпадение с опытом. И здесь он высказывает важную мысль:

*«Причину следует искать в том, что тепловые колебания сильно отличаются от монохроматических, так что этим колебаниям соответствует, собственно, не одна определенная частота, а некоторый интервал частот»* [62, с. 283—284].

Для получения правильного результата необходимо просуммировать формулу Эйнштейна по частотам. Тогда выражение для удельной теплоемкости приобретает вид

$$c \approx 5,94 \sum_{(n)} \frac{\left(\frac{h\nu_n}{kT}\right)^2 e^{h\nu_n/(kT)}}{(e^{h\nu_n/(kT)} - 1)^2}.$$

Дальнейшие исследования были связаны с необходимостью вычисления всего набора частот, что представляло собой трудную и сложную задачу. Этим вопросом занимался как сам Эйнштейн, так и другие физики: Маделунг, Сэзерланд, Линдемман. Однако существенного успеха они не добились.

Существенное продвижение вперед связано в первую очередь с работами П. Дебая, который предложил приближенный метод расчета собственных частот колебаний в твердых телах. Дебай предположил: поскольку при высоких температурах энергия тела зависит только от числа степеней свободы, можно предположить, что при низких температурах основную роль будут играть низкие частоты. Из этого следует, что длина упругих волн, соответствующих этим частотам, будет значительно больше межатомных расстояний и, следовательно, можно пренебречь атомной структурой кристалла, т. е. рассматривать его как сплошную среду — континуум. Это обстоятельство значительно упрощало задачу нахождения спектра частот, которая в данном случае решалась методами теории упругости.

В таком плане и развил Дебай свою теорию теплоемкости в большом исследовании «Теория удельной теплоемкости»<sup>91</sup>, опубли-

*Дебай Петер Иозеф Вильгельм*  
(1884—1959)

Голландский физик-теоретик. Образование получил в Аахене и Мюнхенском университете. Профессор ряда университетов Швейцарии и Германии. С 1904 г. профессор Корнельского университета (США). Лауреат Нобелевской премии по физике 1936 г.

В истории термодинамики и статистической физики большую роль сыграли его работы по квантовой теории теплоемкости твердых тел и теории теплопроводности диэлектрических кристаллов.

ликованной в 1912 г. Здесь он получил общее выражение для внутренней энергии тела

$$U = 9NkT \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} = 9NkTF \left( \frac{T}{\Theta} \right),$$

где  $\xi = hv/(kT)$ , а  $\Theta = hv_m/k$ , откуда следует для молярной теплоемкости

$$C_m = 3Rf(\Theta/T),$$

где  $f(\Theta/T)$  — функция Дебая, которую он вычислил в широком интервале изменения  $\Theta/T$ . При достаточно низких температурах, как показал Дебай, действует «закон третьей степени»:  $C_m = 77,9383R (T/\Theta)^3$ .

Дебай сравнил развитую им теорию с известными экспериментальными данными о теплоемкостях различных тел и показал удовлетворительное их совпадение (рис. 34). Позже такая проверка была произведена и другими учеными (Эйкеном, Нернстом, Шверсом). Было показано, что теория Дебая значи-

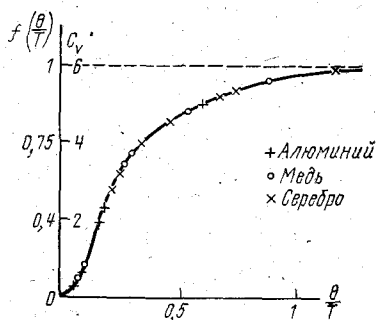


Рис. 34. Сравнение теории с экспериментом по Дебаю

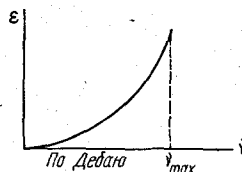
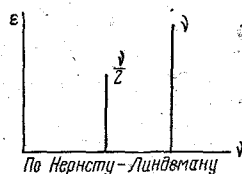


Рис. 35. Сравнение колебательных энергетических спектров

тельно лучше соответствует опытным данным, чем теория Эйнштейна и формула Нернста — Линдемана. Для наглядности на рис. 35 приведено сравнение колебательных энергетических спектров по Эйнштейну, Нернсту — Линдеману и Дебаю.

В последующие годы Дебай продолжал развивать различные стороны своей теории, рассмотрев при этом и другие тепловые свойства твердых тел (например, тепловое расширение). Эта теория была высоко оценена физиками. Так например, Л. Мандельштам назвал ее «первой серьезной теорией теплоемкости кристалла» [33]. Э. Шредингер посвятил квантовой теории теплоемкости

<sup>91</sup> См.: Debye P. Collected papers. N.Y.—London, 1954.

Дебая большой обзор «Энергия твердых тел в свете новых исследований», в котором дал ее всесторонний анализ. В целом следует отметить, что работы Дебая стимулировали физиков глубже заняться теорией твердого тела.

Э. Маделунг первый высказал мысль о связи между оптическими и упругими колебаниями и дал приближенную теорию этого вопроса. В небольшой заметке «К вопросу о рассеянии света в неравномерно нагретой среде» [33, с. 138] Л. Мандельштам указал, что наличие тепловых упругих волн в кристаллах должно сказаться на характере процесса рассеяния на них света. Этот эффект был в 1934 г. экспериментально подтвержден Е. Гроссом. Этим самым открывалась возможность определения акустического спектра оптическими методами.

Дебаевская модель твердого тела рассматривала только колебания частиц решетки и оставляла в стороне тот вклад в теплоемкость, который вносился электронами. Поэтому затруднение классической теории с объяснением теплоемкости металлов в теории Дебая оставалось невыясненным.

Кроме того, сама модель твердого тела была весьма грубой и нуждалась в дальнейшей ревизии и уточнении. Учет дискретности, анизотропии и ангармоничности колебаний кристаллической решетки был сделан в работах М. Борна и Т. Кармана и их последователей. Противоречие теории и эксперимента в теории теплоемкости металлов было разрешено позже, в конце 20-х годов, после открытия квантовых статистик.

Поскольку проблема теплоемкости твердого тела на первых порах имела много общего с проблемой излучения абсолютно черного тела, то резонно возникает вопрос: почему теории Дебая и Борна-Кармана появились гораздо позже, чем они могли бы появиться? Паули, который поставил этот вопрос, отвечает на него так:

*«Сегодня кажется скорее странным, что эти последние теории не были найдены гораздо раньше, тем более что метод собственных колебаний был применен к излучению черного тела с точки зрения классической теории гораздо раньше, еще Рэлеем и Джинсом. Однако следует обратить внимание на то, что к этому времени еще не было найдено никакого общего правил для определения дискретных значений энергии состояний и, кроме того, физики не решались применять квантовые законы к состояниям, занимающим в пространстве такой объем, как это имеет место в случае собственных колебаний тела»<sup>92</sup>.*

## ГЛАВА XVIII. ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКИ

### § 51. Предыстория открытия

#### Общие замечания

Открытие квантовой природы излучения сыграло большую роль в развитии статистической физики. Можно определенно

<sup>92</sup> Паули В. Вклад Эйнштейна в квантовую теорию.—УФН, 1965, т. 86, вып. 3.



утверждать, что период 1900—1924 гг. был переломным в развитии современной физики<sup>93</sup>. Это было время рождения квантовой механики, время, насыщенное открытиями первостепенной важности, вызывавшими подчас драматические ситуации, не менее острые, чем во времена рождения статистики Больцмана. Великому австрийскому теоретику, как мы видели, пришлось преодолеть немало трудностей, вызванных непониманием и неверием многих его современников. В наши дни даже трудно представить, что пришлось претерпеть Больцману, боравшемуся за признание своих идей. В период создания квантовой статистики также были свои трудности, как порожденные скептицизмом некоторых ведущих исследователей того времени, так и запутанностью и неясностью некоторых проблем, возникших на стыке классической и новой, квантовой физики. Однако все эти трудности были преодолены совместными усилиями первоклассных физиков.

Статистика Больцмана явилась великим достижением теоретической физики XIX в. Однако по мере расширения области ее применения выявлялись известные недостатки и слабости, становились все заметнее ее ограниченные возможности в решении возникавших задач. Эти недостатки и трудности были связаны с тем, что в основе статистической концепции Больцмана лежали механические представления о структуре атомов и молекул и характере их взаимодействия.

Как было показано выше, одна из главных трудностей возникла в связи с законом Максвелла — Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы, с которым были связаны ограничения как в теории теплоемкости твердого тела, где статистика Больцмана приводила к закону Дюлонга и Пти, так и в теории излучения абсолютно черного тела, где она приводила к закону Рэлея — Джинса. Лишь ценой отказа от классических представлений здесь удалось спасти положение.

В первые годы после появления квантовой гипотезы, по сути дела, пользовались полуклассической, полуквантовой статистикой, в основе которой лежала некоторая модификация закона распределения Больцмана. Но такой подход не приводил к решающему успеху, и было ясно, что он носит лишь временный характер. Истинный путь лежал не в попытках какого-то «усовершенствования» больцмановской статистики, а в принципиально новом подходе ко всей проблеме. Этот новый подход заключался в поисках таких статистических принципов, которые соответствовали новым, квантовым представлениям. Это прежде всего относилось к двум частицам — фотонам и электронам, известным в то время. Таким образом, речь шла о принципиально новой, квантовой статистике.

Истоки квантовой статистики следует искать уже в первых работах Эйнштейна, посвященных проблеме излучения<sup>94</sup>.

<sup>93</sup> Некоторые подробности см. в статье: Тер-Хаар Д. К истории статистики фотонов.—УФН, 1969, т. 99, вып. 1.

<sup>94</sup> Некоторые подробности см. в статье: Ельяшевич М. А. Вклад Эйнштейна в развитие квантовых представлений.—УФН, 1979, т. 128, вып. 3.

## Ранние работы Эйнштейна

В рассматриваемый период не прекращались поиски вывода закона излучения Планка из чисто классических представлений. И хотя А. Пуанкаре уже в 1912 г. показал несовместимость квантовых и классических представлений, тем не менее попытки в этом направлении не прекращались. В конце концов Эйнштейн показал, что с помощью последовательно проводимых классических статистических представлений закон излучения Планка получить нельзя. После этого стало ясно, что в классической статистике чего-то не хватает для получения непротиворечивых представлений и в квантовой теории.

Статья А. Эйнштейна «Об одной эвристической точке зрения, касающейся возникновения и превращения света» явилась первым важным звеном на пути создания квантовой статистики. Эта работа стимулировала появление исследований, в которых делались попытки применить классическую статистику к фотонам. Неудачи этих попыток привели к более глубокому анализу. И здесь прежде всего следует отметить исследования П. Эренфеста. В одной из своих работ «Какие элементы гипотезы световых квантов играют существенную роль в теории теплового излучения?»<sup>95</sup> (1911) он анализирует состояние вопроса и обращает внимание на имеющееся противоречие: закон Вина, носящий, по существу, квантовый характер, выводится из классических представлений. Необходимо тщательное исследование возникшей здесь ситуации. Далее Эренфест обращает внимание на то, что гипотеза световых квантов содержит некоторые очень важные моменты: предположение о том, что осциллятор обладает только целыми порциями энергии, кратными  $h\nu$ , и предположение о независимом поведении фотонов. Световые кванты ведут себя как частицы в процессах излучения и существуют в виде самостоятельных образований.

Позже в работе, написанной совместно с Каммерлинг-Оннесом<sup>96</sup>, Эренфест ставит вопрос о том, нельзя ли прийти к гипотезе квантов иным путем, чем это сделал Планк. Согласно Больцману, говорит Эренфест, все области фазового пространства имеют одинаковый статистический вес. Если же отказаться от этого допущения и постулировать предположение о зависимости статистического веса от энергии осциллятора и его частоты, то нельзя ли таким путем прийти к квантовой гипотезе Планка? Детальный анализ проблемы привел Эренфеста к заключению, что с точностью до несущественного множителя *статистический вес является функцией отношения энергии осциллятора к его частоте*. Эренфест приходит к выводу, что формальный прием Планка не может быть истолкован с помощью световых квантов Эйнштейна.

В 1909 г. Эйнштейн выступил с докладом на 81-м собрании Об-

<sup>95</sup> См.: Эренфест П. Относительность. Кванты. Статистика. М., 118.

<sup>96</sup> См.: Simplified deduction of the formula from the theory of combinations which Planck uses as the basis radiations theory. Ann. d. Physik, 1915, Bd. 46, S. 1021. См. также [71].

щества немецких естествоиспытателей в Зальцбурге на тему «О развитии наших взглядов на сущность и структуру излучения». Сделав обзор развития представлений о природе света, он подчеркнул:

*«Нечего и думать о том, чтобы отвергать теорию Планка по той причине, что она не соответствует основам классической теории».*

Эйнштейн говорил, что необходимо найти какие-то новые основы для вывода формулы излучения Планка. В этой работе впервые наметилась связь между статистикой и гипотезой о световых квантах. Рассматривая кратко ход мыслей Планка, который привел его к квантовой формуле излучения, Эйнштейн говорил далее:

*«Может показаться, что согласно этому выводу формулу излучения Планка можно рассматривать как следствие сегодняшней электромагнитной теории. Но это не так, в частности, по следующей причине. Число распределений, о котором только что говорилось, можно было бы рассматривать как описание многообразия возможных распределений полной энергии между  $N$  резонаторами только в том случае, если всякое мыслимое распределение встречалось среди тех, которые были использованы при вычислении  $W$ , по крайней мере с известным приближением. Для этого необходимо, чтобы для всех  $\nu$ , которым соответствует заметная плотность энергии  $\rho$ , квант энергии был бы малым по сравнению со средней энергией резонатора  $\bar{E}$ . Однако простым вычислением мы находим, что отношение  $\nu/\bar{E}$  для длины волны  $0,5 \text{ мк}$  и абсолютной температуры  $T=1700^\circ$  не только не мало, но даже очень велико по сравнению с единицей. Оно имеет значение примерно  $6,5 \cdot 10^7$ . Таким образом, в данном числовом примере подсчет комплексов следует вести так, как если бы энергия резонатора могла либо иметь значение нуль, либо превышать его среднюю энергию в  $6,5 \cdot 10^7$  раз или еще во много раз больше. Ясно, что, действуя этим способом, мы используем для вычисления энтропии только исчезающе малую часть распределений энергии, возможных с точки зрения основ теории. Следовательно, в соответствии с основами теории число таких комплексов не выражает вероятность состояния в смысле Больцмана. Принять теорию Планка — это, по моему мнению, значит отвергнуть сами основы теории излучения» [62, с. 190].*

С 1913 г. Н. Бор начал создавать квантовую теорию электронных оболочек атома и теорию спектров. Анализируя трудности проблемы равновесного излучения, он пришел к выводу, что классическая электродинамика неприменима для расчета процессов испускания и поглощения света атомами. Исследования Бора и их успех стимулировали появление дальнейших работ Эйнштейна, посвященных проблеме излучения. В 1916 г. появилась, ставшая классической, впрочем как и большинство работ великого физика, работа Эйнштейна «Испускание и поглощение излучения по квантовой теории» [62, с. 386], в которой был рассмотрен вопрос о термодинамическом равновесии между атомом Бора и излучением. Исходя из вероятностных соображений, Эйнштейн в этой работе дает последовательно квантовый вывод закона излучения Планка. Говоря о «беспримерной смелости» гипотезы Планка, Эйнштейн вместе с тем отмечает:

*«Никого не удовлетворяло, что рассмотрение на основе электродинамики и механики... противоречит основной идее квантовой теории: удивительно, что и сам Планк и все теоретики, занимающиеся изучением материи, беспрестанно старались придать теории такой вид, чтобы она покоилась на непротиворечивых предположениях».*

С тех пор как предложенная Бором теория спектров добилась своих замечательных успехов, вряд ли можно сомневаться в том, что основная идея квантовой теории должна быть сохранена. Таким образом, единство теории, по-видимому, должно быть установлено так, чтобы рассмотрение с помощью электродинамики и механики... заменить квантовотеоретическими соображениями о взаимодействии между веществом и излучением» [52, с. 386].

Именно таким путем приходит Эйнштейн к формуле Планка, Вот ход его рассуждений. Рассмотрим газ из одинаковых молекул, находящийся в статистическом равновесии с тепловым излучением. Пусть каждая молекула может находиться только в дискретных состояниях  $Z_1, Z_2$  и т. д. со значениями энергии  $\epsilon_1, \epsilon_2$  и т. д. Тогда в соответствии с принципом Больцмана вероятность  $W_n$  состояния  $Z_n$  и соответственно относительное число молекул, находящихся в состоянии  $Z_n$ , составляет

$$W_n = \rho_n e^{-\epsilon_n/(kT)}. \quad (\text{XVIII.1})$$

Здесь  $\rho_n$  — статистический «вес» состояния  $Z_n$ , т. е. характерная для данного квантового состояния постоянная, не зависящая от температуры газа  $T$ .

Предположим теперь, что молекула может переходить из состояния  $Z_n$  в состояние  $Z_m$ , поглощая излучение определенной частоты  $\nu = \nu_{mn}$ , а из состояния  $Z_m$  — в состояние  $Z_n$ , испуская излучение такой же частоты. Изменение энергии вследствие излучения при этом составит  $\epsilon_m - \epsilon_n$ . В общем случае это будет возможно для каждой комбинации двух индексов  $m$  и  $n$ . В тепловом равновесии относительно каждого из этих элементарных процессов должно существовать статистическое равновесие. Следовательно, мы можем ограничиться рассмотрением одного-единственного элементарного процесса, соответствующего одной определенной паре индексов  $n, m$ .

В тепловом равновесии при поглощении излучения из состояния  $Z_n$  в состояние  $Z_m$  будет переходить в единицу времени столько же молекул, сколько из состояния  $Z_m$  в состояние  $Z_n$  при испускании излучения.

При этом Эйнштейн различает два типа переходов: спонтанное излучение, которое происходит без внешних воздействий, и индуцированное излучение, обусловленное действием излучения. При этом осуществляется переход из состояния  $Z_m$  в состояние  $Z_n$  с испусканием излучения с энергией  $\epsilon_m - \epsilon_n$ . Этот переход аналогичен радиоактивному распаду. Число переходов в единицу времени в этом случае полагается равным  $A_m^n N_m$ , где  $A_m^n$  — некоторая постоянная, принадлежащая комбинации состояний  $Z_m$  и  $Z_n$ , а  $N_m$  — число молекул в состоянии  $Z_m$ .

Индукцированное излучение возникает под действием излучения, в котором находится молекула; оно пропорционально плотности излучения соответствующей частоты. В случае резонатора оно может вызывать с равным успехом как уменьшение, так и приращение энергии; поэтому в данном случае оно может вызывать как переход  $Z_m \rightarrow Z_n$ , так и переход  $Z_n \rightarrow Z_m$ . Число переходов в единицу времени дается выражением  $B_n^m N_n \rho$ , а число переходов  $Z_m \rightarrow Z_n$  — выражением

$B_m^n N_m \rho$ , где постоянные  $B_n^m$  и  $B_m^n$  относятся к комбинации состояний  $Z_n$  и  $Z_m$ .

Условием статистического равновесия относительно переходов  $Z_n \rightarrow Z_m$  и  $Z_m \rightarrow Z_n$  будет уравнение

$$A_m^n N_m + B_m^n N_m \rho = B_n^m N_n \rho. \quad (\text{XVIII.2})$$

С другой стороны, в соответствии с (XVIII.1) будем иметь

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{P_n}{P_m} e^{(\epsilon_m - \epsilon_n)/(kT)},$$

что в комбинации с формулой (XVIII.2) дает

$$A_m^n P_m = \rho (B_n^m P_n e^{(\epsilon_m - \epsilon_n)/(kT)} - B_m^n P_m),$$

где  $\rho$  — плотность излучения той частоты  $\nu$ , которое испускается или поглощается при переходах  $Z_n \rightarrow Z_m$  или  $Z_m \rightarrow Z_n$ . Если предположить, что при увеличении  $T$  плотность излучения неограниченно возрастает, то получается, что  $B_n^m P_n = B_m^n P_m$  и, следовательно,

$$A_m^n P_m = \rho B_m^n P_m (e^{(\epsilon_m - \epsilon_n)/(kT)} - 1),$$

откуда следует формула Планка

$$\rho = \frac{\alpha_{mn}}{e^{(\epsilon_m - \epsilon_n)/(kT)} - 1},$$

где  $\alpha_{mn} = A_m^n / B_m^n$ . Что касается величин  $A_m^n$  и  $B_m^n$ , говорит Эйнштейн, их

*«можно было бы вычислить непосредственно, если бы в нашем распоряжении имелись электродинамика и механика, видоизмененные в смысле гипотезы квантов».*

Рассмотренные работы Эйнштейна являются фундаментальными исследованиями, сыгравшими большую роль в последующем развитии квантовой механики. В них были введены такие важные понятия, как вероятности перехода для спонтанного и вынужденного испусканий и поглощений света. Очень важным явился вывод Эйнштейна о равенстве вероятности поглощения\* и индуцированного испускания. Это было, по существу, первым указанием на то, что взаимодействие в атомных системах всегда связывает два состояния симметричным образом. Важными эти работы оказались и в методологическом аспекте, поскольку они знаменовали решающий шаг в переходе от причинных, казуальных, законов физики к вероятностным законам, а следовательно, и к индетерминистическому мышлению. Борн подчеркивает именно эту сторону работ Эйнштейна, когда говорит, что

*«он, по существу, содействовал распространению индетерминистического мышления, его распространению из первоначального источника, радиоактивности, на другие области физики».*

Работа Эйнштейна в 1917 г. стимулировала появление еще одной группы важных работ, имевших отношение к статистике.

В указанной работе Эйнштейн предполагал, что фотон обладает не только энергией, но и импульсом в направлении распространения. Он показал, что передача импульса обеспечивает максвелловское распределение скоростей в газе, атомы которого находятся в равновесии с излучением, чьи свойства описываются законом Планка.

В 1923 г. А. Комптон открыл эффект, названный его именем. Он показал, что *квант света, рассеянный на свободном электроном, меняет свою длину волны*. В том же году Комптон и независимо от него Дебай дали теоретическое истолкование эффекта на основе допущения существования у кванта света импульса. Все эти исследования побудили В. Паули специально рассмотреть вопрос о тепловом равновесии между электронным газом и излучением абсолютно черного тела с энергией, распределенной в соответствии с законом Планка. Такая работа под названием «О термическом равновесии между излучением и свободными электронами» была им опубликована в конце 1923 г. Несколько ранее Лоренцем и Фоккером было показано, что если исходить из предположения об обмене импульсами между электронами и полем излучения, осуществляемом радиационным давлением, то в этом случае не может поддерживаться ни спектральное распределение энергии излучения, ни максвелловское распределение электронов по скоростям. В своей работе Паули показал, что эта трудность не возникает, если в основу рассмотрения при соответствующих допущениях о вероятности процесса положить элементарный механизм процесса рассеяния, предложенный Комптоном и Дебаем. Результат, полученный Паули, побудил Эйнштейна выступить со статьей, посвященной обоснованию статистического закона, положенного Паули в основу своего исследования. Эта статья, написанная совместно с П. Эренфестом, под названием «К квантовой теории радиационного равновесия» была опубликована также в 1923 г.

Итак, мы видим, что Эйнштейн настойчиво искал то недостающее звено в статистических гипотезах, с помощью которого можно было бы найти общий статистический метод решения задач, возникавших в квантовой теории излучения, метод, подобный тому, который давала статистика Больцмана в классической кинетической теории газов.

Прервем теперь на некоторое время рассмотрение идей Эйнштейна и, несколько нарушая хронологию событий, посмотрим, что нового внесла квантовая теория в молекулярно-кинетическую теорию идеального газа.

### **Развитие квантовой теории теплоемкости идеального газа**

Наиболее интересным представляется вопрос о теплоемкостях, поскольку классическая теория теплоемкостей Максвелла — Больцмана приводила к значительным трудностям. Как уже указывалось, эти трудности вызывались законом равномерного распределения энергии по степеням свободы. В данном случае при расчете теплоемкостей газа не учитывались вращательные степени свобо-

ды одноатомного газа. У двухатомных газов учитывались только две вращательные степени свободы. Кроме того, ни в одном случае не учитывались колебательные степени свободы. Подобный подход позволял рассматривать молекулу как абсолютно жесткое образование и в качестве ее механической модели использовать «гантельную модель». Между тем было хорошо известно, что при достаточно высоких температурах наблюдалось у двухатомных газов, например, возрастание  $c$  сверх величины 5 кал/град, даваемой классической теорией. Наоборот, при достаточно низких температурах наблюдалось падение теплоемкости до 3 кал/град. Подобное уменьшение было, в частности, обнаружено Эйкенем в опытах с водородом.

Кроме того, по классической теории, в соответствии с законом равномерного распределения энергии по степеням свободы теплоемкость возрастала скачкообразно, в то время как в действительности ее изменение с температурой происходило постепенно.

В. Нернст первый обнаружил в квантовой теории возможности устранения этих противоречий. В 1911 г. в «Электрохимическом журнале» появилась его классическая работа «Теория теплоемкостей и применение учения о квантах», в которой выдающийся ученый распространил понятие квантования на вращательное движение частиц. Свои идеи он изложил также в следующем году на съезде немецких естествоиспытателей и врачей, проходившем в Мюнстере в период с 15 по 21 сентября 1912 г.

Нернст указывает, что при достаточно высоких температурах, когда связь между атомами в молекулах ослабевает, начинают сказываться внутренние степени свободы, подсчет энергии которых необходимо производить на основе квантовых представлений. Что касается энергии внутренних колебаний молекулы, то формула Планка полностью решает этот вопрос. Остается не решенным вопрос об энергии вращательного движения. По первоначальной идее Нернста, кинетическую энергию  $\frac{1}{2}I\omega^2$  вращающейся молекулы, момент инерции которой  $I$ , а угловая скорость  $\omega$ , можно представить как

$$\frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{1}{2}I(2\pi\nu)^2,$$

рассматривая при этом величину  $\nu = \omega/(2\pi)$  как «вращательную частоту колебаний». Согласно Нернсту, энергия такого «ротатора» должна квантоваться аналогично планковскому осциллятору, т. е.

$$\frac{1}{2}I\omega_n^2 = \frac{1}{2}nh\nu_n \quad (n=0, 1, 2, \dots).$$

Правильная идея, однако, в этом пункте столкнулась со следующим затруднением. В правой части равенства вместо  $nh\nu_n$  получалась величина  $\frac{1}{2}nh\nu_n$ , что, по мысли Нернста, соответствовало существенному отличию ротатора от осциллятора. Первый мог обладать только кинетической энергией, тогда как второй — и кинетической и потенциальной в среднем в равных количествах. Таким образом, предполагалось существование «половинных» квантов энергии, что противоречило основной идее гипотезы Планка.

В дальнейшем было показано, что следует квантовать вращательный импульс, т. е. положить  $I\omega_n = nh/(2\pi)$ , и тогда все становится на свое место. Во всяком случае основная идея Нернста о том, что возможны не все скорости вращения молекулы, а только их определенные, дискретные значения, явилась весьма существенным вкладом в развитие квантовой теории в первый период ее развития.

Выше уже говорилось о том, что применение тепловой теоремы Нернста к идеальным газам встретило определенные трудности, а именно: если считать вместе с Нернстом тепловую теорему универсальным законом природы, то энтропийная константа в интегральных соотношениях для идеального газа должна быть равна нулю, так же как и для конденсированных систем. Однако последнее предположение приводило к заключению об ограниченности газовых законов. Следовательно, если считать газовые законы справедливыми вплоть до абсолютного нуля, то энтропийная константа не должна равняться нулю. Возникла дилемма: либо признать универсальность теоремы Нернста и ограниченности газовых законов, либо последние считать неограниченными, но тогда теорема Нернста лишалась своей универсальности. Сам Нернст, естественно, был склонен признавать первую точку зрения. В этом случае возникал вопрос о причине такого странного исключения газов из общего правила.

В 1911—1912 гг. Г. Тетроде<sup>97</sup> и О. Сакур<sup>98</sup> впервые применили для вычисления энтропийной константы идеального газа квантовую гипотезу. Позже Планк несколько иным методом пришел к тому же выражению. Соответствующие статистические расчеты, основанные на статистике Больцмана, которые приводили к аналогичным результатам, были связаны с необходимостью вводить довольно искусственные математические предположения (в частности, при выборе нормального состояния).

Таким образом, вся проблема «вырождения идеального газа» оказалась на первый взгляд неясной и запутанной. Ситуация усугублялась еще тем, что с экспериментальной точки зрения не было никаких оснований сомневаться в неограниченной справедливости газовых законов. Указанный круг вопросов вызвал в 1921—1923 гг. довольно оживленную дискуссию, в которой участвовали многие физики, работавшие в области термодинамики и кинетической теории: П. Эренфест, М. Планк, О. Штерн, В. Шоттки и др. Важным результатом дискуссии было уяснение того факта, что для температуры тела, даже если оно обладает достаточным числом степеней свободы,

*«всегда существует определенный порядок величины, который может быть задан непосредственно, ниже которого температура не может падать, без того чтобы законы термодинамики потеряли свою силу. Этим законом принципиально отнимается сила доказательства у всех тех термодинамических рассуждений, которые предполагают неограниченное охлаждение некоторого тела, а следова-*

<sup>97</sup> См.: *Berichte d. Akad. d. Wiss., Amsterdam, 1912, Bd. 17.*

<sup>98</sup> См.: *Ann. d. Physik., 1911, Bd. 36.*



тельно, отнимается сила доказательства и у всех мысленных экспериментов, которые базируются на использовании абсолютного нуля температуры. Широко распространено заблуждение, с виду опирающееся на тепловую теорему Нернста, будто термодинамические соотношения упрощаются в непосредственной близости к абсолютному нулю температуры. Как раз прямо противоположное имеет место. При подобных крайне низких температурах обычно термодинамические методы становятся совершенно непригодными и должны быть заменены общим статистическим способом рассмотрения» [46].

Дальнейшее развитие квантовой теории идеального газа и решение проблемы вырождения связаны с исследованиями А. Эйнштейна, профессора университета в Дакке С. Н. Бозе и Э. Ферми.

Прежде чем перейти к рассмотрению этих работ, следует остановиться на очень важной статье французского физика Луи де Бройля «Кванты, кинетическая теория газов и принцип Ферма» (1923), в которой он пытался развить квантовую теорию газа на основе гипотезы о волнах материи и которая явилась одной из серии его исследований по основам волновой механики. Как вспоминал сам де Бройль, его исследования в области физики рентгеновского излучения и аналогия между математическим аппаратом аналитической механики и волновой теории убедили его в необходимости создания такой теории излучения, в которой органически сочетались бы ее «волновой и фотонный аспекты». Большое влияние на такой ход мыслей оказали также работы Эйнштейна о квантах света. В октябре—сентябре 1923 г. де Бройль уже ввел некоторые основные положения волновой механики. Полученные результаты в 1924 г. были развиты и оформлены в виде докторской диссертации, сыгравшей фундаментальную роль в дальнейшем развитии квантовой физики. Де Бройль говорит, что одна теория квантов не может решить вопрос о природе света, поскольку явления интерференции и дифракции определенно требуют введения понятия волны. С другой стороны, фотоэффект и явление Комптона говорят о корпускулярных свойствах света, т. е. требуют введения понятия частицы. Таким образом, по выражению де Бройля, свет обладает «странный двойственностью». Де Бройль отмечает, что увлечение волновой теорией привело к пренебрежению понятием частицы. Он задает вопрос:

*«Не была ли допущена обратная ошибка в теории материи? Были ли вправе физики пренебрегать понятием «волны» и думать только о понятии «частицы»?»*

И отвечает:

*«По-видимому, настал момент попытаться объединить корпускулярные и волновые представления и несколько углубить понимание истинной сущности кванта».*

Используя положения специальной теории относительности, де Бройль выводит свои знаменитые соотношения. Вот ход его рассуждений: пусть имеется материальная частица массой  $m$ , которая свободно движется с постоянной скоростью  $v$ . Тогда энергия и импульс  $p$  частицы будут равны

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad p = \frac{mv}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{E}{c^2} v,$$

где  $c$  — скорость света в вакууме, а  $\beta = v/c$ .

С этой частицей, согласно новому воззрению, следует связать распространяющуюся в направлении движения волну, частота которой будет равна  $\nu = E/h$ , а фазовая скорость  $V = c^2/v = c/\beta$ .

Тогда  $p = Ev/c^2 = h\nu/V$ . Соответственно длина волны, сопряженной с частицей,  $\lambda = V/\nu = h/p$ . Применительно к частицам света эти формулы будут иметь вид

$$E = h\nu, \quad p = h\nu/c.$$

Эти формулы, говорит де Бройль, имеют совершенно общий характер. Они применимы как к материи, так и к излучению и выражают необходимость введения дуализма «волна-частица».

В дальнейшем де Бройль попытался, используя свою идею о «волнах материи», развить статистику световых квантов, однако этот вопрос был значительно глубже разработан Бозе, а ее применение к идеальному газу было сделано Эйнштейном.

Мы прервали изложение работ Эйнштейна по статистической физике работой 1916 г., в которой он вывел формулу Планка путем вычисления вероятностей перехода фотона из одного стационарного состояния в другое. Этому методу в теории идеального газа соответствовал метод, основанный на вычислении числа соударений молекул, приводящий к кинетическому уравнению Больцмана. С другой стороны, равновесное состояние газа можно описать и чисто статистически, вычислив наиболее вероятное состояние газа. Естественно возникал вопрос: нельзя ли применить статистический метод и к фотонному газу и прийти таким путем к формуле излучения Планка? Проведенные в таком плане вычисления показали, что цель не достигается. Вместо ожидаемой формулы Планка получался закон Вина. Учитывая также и то, что классическая статистика не давала и решения проблемы вырождения без искусственных допущений, можно было предположить, что во всех этих рассуждениях не хватало какого-то важного звена. Все это продолжало волновать ум Эйнштейна, и он упорно искал решение загадки, когда летом 1924 г. получил рукопись статьи Бозе «Закон Планка и гипотеза световых квантов»<sup>99</sup>.

## § 52. Открытие статистики Бозе — Эйнштейна

Познакомившись с содержанием присланной работы, Эйнштейн сразу же увидел, что недостающее звено наконец найдено. Вот что писал Бозе в начале своей работы:

*«Формула Планка для распределения энергии в излучении черного тела служит исходным пунктом для квантовой теории, которая за 20 лет своего развития принесла богатые плоды во всех областях физики. Со времени первой публикации этого закона в 1901 г. не раз предлагались разные способы его*

<sup>99</sup> Русский перевод опубликован в [62, т. 3, с. 475].

вывода. Теперь признано, что фундаментальные предпосылки квантовой теории несовместимы с законами классической электродинамики. Во всех прежних выводах использовалось соотношение

$$\rho_{\nu} d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} E_{\nu}$$

т. е. соотношение между плотностью излучения и средней энергией осциллятора, и делалось предположение о числе степеней свободы эфира, входящем в это уравнение (первый множитель в правой части). Но этот множитель можно было получить только по классической теории. В этом и заключается неудовлетворительный пункт во всех выводах, и неудивительно, что предпринимаются все новые попытки найти вывод, свободный от этого логического недостатка.

Удивительно изящный вывод был предложен Эйнштейном. Осознав логический недостаток всех предыдущих выводов, Эйнштейн попытался вывести формулу Планка независимо от классической теории. Исходя из очень простых предположений относительно обмена энергией между молекулами и полем излучения, он нашел соотношение

$$\rho_{\nu} = \frac{\alpha_{mn}}{e^{\epsilon_m - \epsilon_n} / (kT) - 1}$$

Однако чтобы привести эту формулу в согласие с формулой Планка, ему пришлось воспользоваться законом смещения Вина и принципом соответствия Бора. Закон Вина основывается на классической теории, а принцип соответствия предполагает, что квантовая теория в определенных предельных случаях должна переходить в классическую.

Во всех случаях, на мой взгляд, выводы представляются недостаточно оправданными логически. Напротив, гипотеза световых квантов в сочетании со статистической механикой (в том виде, в каком она была приспособлена Планком для нужд квантовой теории) является, по-моему, достаточной для вывода закона независимо от классической теории» [62, т. 3, с. 475].

Далее Бозе предлагал свой вывод формулы Планка. То новое, что внес Бозе в свой вывод, — это принцип тождественности, неразличимости частиц. В соответствии с этим принципом две частицы являются тождественными и их перестановка ничего не изменяет. Бозе не распределяет индивидуальные частицы по набору состояний, как этого требует статистика Больцмана, а вычисляет число состояний, которые содержат данное число неразличимых частиц. Это необычное комбинаторное соображение вместе с заданием числа состояний и общей энергии сразу же приводит к логически непротиворечивому выводу формулы излучения Планка. Таким образом, то, что другие исследователи могли получить только классическим путем, Бозе получил непосредственно из квантовой теории. Вот ход его рассуждений. Предположим, что излучение заключено в объеме  $V$ , а полная энергия излучения равна  $E$ . Пусть имеются кванты разных сортов, числа которых равны  $N_s$ , а энергия  $h\nu_s$  ( $S$  изменяется от 0 до  $\infty$ ). Тогда полная энергия будет

$$E = \sum_s N_s h\nu_s = V \int \rho_{\nu} d\nu. \quad (\text{XVIII.3})$$

Тогда, говорит Бозе, все решение проблемы сводится к нахождению чисел  $N_s$ , определяющих  $\rho_{\nu}$ . Далее следует найти вероятность для каждого распределения, характеризуемого произвольным числом  $N_s$ . Коль скоро такая вероятность найдена, то решение определяется

условием, что она должна быть максимальной при сохранении условия (XVIII.3).

Так как квант обладает импульсом  $h\nu_S/c$  в направлении своего распространения, то его мгновенное состояние будет характеризоваться координатами  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и составляющими импульса  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ . Эти шесть величин Бозе рассматривает как координаты точки в 6-мерном пространстве, причем

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = (h\nu/c)^2.$$

Из этого соотношения следует, что точка вынуждена оставаться на цилиндрической поверхности, определяемой частотой кванта. В этом смысле интервалу частот принадлежит фазовый объем, равный

$$dx dy dz dp_x dp_y dp_z = V \cdot 4\pi \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 \frac{h d\nu}{c} = 4\pi \frac{h^3 \nu^2}{c^3} V d\nu.$$

Далее Бозе делает фундаментальное допущение: он *делит фазовый объем на ячейки размером  $h^3$* . Тогда интервалу частот  $d\nu$  будет принадлежать  $4\pi V (\nu^2/c^3) d\nu$  ячеек. О способе этого разбиения ничего определенного сказать нельзя. Но полное число ячеек можно рассматривать как число возможных расположений кванта в данном объеме. Если учесть поляризацию, то число ячеек, принадлежащих интервалу  $d\nu$ , составит  $8\pi V (\nu^2 d\nu/c^3)$ .

Следующим этапом является вычисление термодинамической вероятности состояния, определенной макроскопически. Эту задачу Бозе сводит к нахождению числа способов распределения  $N_S$  квантов в интервале частот  $d\nu_S$  по ячейкам. Проведя соответствующие вычисления, Бозе получает формулу излучения Планка, которую он записывает в следующем виде:

$$E = \sum \frac{8\pi h (\nu_S)^3}{c^3} V \frac{1}{e^{h\nu_S/(kT)} - 1} d\nu_S.$$

В методологическом плане работа Бозе была интересна в том отношении, что приводила к выводу: если частицы подчиняются законам классической механики, то для системы таких частиц справедлива статистика Больцмана. Если же частицы подчиняются квантовым законам, то классической статистикой в этом случае пользоваться нельзя. Правда, этот вывод в полной мере стал ясен несколько позже, после создания квантовой механики.

Работа Бозе произвела на Эйнштейна большое впечатление, и он, переведя ее на немецкий язык, без промедления отправил в ведущий физический журнал того времени<sup>100</sup>, поместив в конце перевода следующее примечание:

*«Вывод формулы Планка, предложенный Бозе, является, по моему мнению, большим достижением. Используемый им метод дает также квантовую теорию идеального газа, которую я изложу в другом месте».*

<sup>100</sup> См.: Zeitschrift für Physik, 1924, Bd. 26, S. 178.

Эйнштейн развил статистику Бозе применительно к идеальному газу в 1924—1925 гг., опубликовав в связи с этим три статьи. Первая работа была опубликована 20 сентября 1924 г. под названием «Квантовая теория одноатомного идеального газа». В введении к этой работе Эйнштейн писал:

*«Квантовой теории одноатомного идеального газа, свободной от произвольных предположений, до сих пор не существует. Этот пробел заполняется ниже на основе нового метода, предложенного Бозе и примененного им для исключительно интересного вывода формулы излучения Планка» [62, с. 481].*

Характеризуя метод Бозе, Эйнштейн пишет далее:

*«Если имеется большое число элементарных образований, то их микроскопическое распределение, рассматриваемое в термодинамике, характеризуется тем, как размещаются по этим ячейкам элементарные образования. «Вероятность» некоторого макроскопически определенного состояния (в смысле Планка) равна числу микроскопических состояний, которыми может реализоваться данное макроскопическое состояние. Энтропия макроскопического состояния, а также статистические и термодинамические свойства системы определяются затем по формуле Больцмана» [62, с. 481].*

Основная идея Эйнштейна заключалась в распространении метода Бозе с фотонов на молекулы идеального газа. Общая идея оставалась неизменной: фазовое пространство молекул делится на элементарные ячейки объема  $h^3$ . Далее вычисляется «вероятность» некоторого макроскопически определенного состояния (в смысле Планка), которая равна числу различных микроскопических состояний, с помощью которых реализуется данное макроскопическое состояние. После этого уже нетрудно с помощью принципа Больцмана найти энтропию макроскопического состояния и, следовательно, термодинамическое поведение системы. Эйнштейн находит таким способом энтропию равновесного состояния:

$$S = k \left\{ \sum_s \left[ \ln(1 - e^{-\alpha_s}) - A_n - \frac{B}{c} \bar{E} \right] \right\},$$

где  $s$  — число ячеек,  $n$  — полное число молекул,  $\bar{E}$  — средняя энергия молекулы,  $A$  и  $B$  — постоянные. Далее, пользуясь термодинамическими соотношениями, Эйнштейн находит свободную энергию системы и давление:

$$F = kT \left\{ \sum_s \ln(1 - e^{\alpha_s}) - A_n \right\}; \quad p = \frac{2}{3} \bar{E} / V.$$

Последнее соотношение позволяет ему сделать вывод:

*«Таким образом, получается замечательный результат: соотношение между кинетической энергией и давлением оказывается точно таким же, как в классической теории, где оно выводится с помощью теоремы вириала» [62, с. 485].*

Рассматривая классическую теорию как предельный случай, Эйнштейн получает выражение для абсолютной величины энтропии и приходит к следующему заключению:

*«Согласно изложенной здесь теории, для идеальных газов выполняется теорема Нернста. Правда, к очень низким температурам наши формулы непосредственно неприменимы... Однако легко показать, что при абсолютном нуле энтропия должна обратиться в нуль. В самом деле, при абсолютном нуле*

все молекулы будут находиться в первой ячейке, но для этого состояния существует лишь одно-единственное распределение в смысле нашего подсчета. Отсюда непосредственно следует справедливость нашего утверждения».

Полученное Эйнштейном выражение для абсолютной энтропии имеет вид

$$S = \nu R \ln \left[ e^{5/2} \frac{V}{h^3 n} (2\pi m k T)^{3/2} \right].$$

Здесь  $\nu$  — число грамм-молекул,  $R$  — универсальная газовая постоянная. Выражение для энтропии, полученное из квантостатистических соображений, совпадало с формулой Тетроде. Квантостатистическое обоснование теоремы Нернста имело большое принципиальное значение: тем самым было показано, что ее нельзя рассматривать в качестве третьего независимого постулата термодинамики, так как она является следствием квантовых свойств в поведении молекул газа вблизи абсолютного нуля и статистического принципа Больцмана.

Оценивая отклонение от уравнения состояния газа согласно классической теории, Эйнштейн нашел, что средняя энергия молекулы с учетом квантовых свойств выражается соотношением

$$\frac{\bar{E}}{n} = \frac{3}{2} k T \left[ 1 - 0,0138 h^3 \frac{n}{V} (2\pi m k T)^{-3/2} \right].$$

Отсюда Эйнштейн обосновывает важное положение о том, что вплоть до очень низких температур классическая теория правильно описывает поведение идеального газа.

В декабре 1925 г. Эйнштейн публикует продолжение своей работы под тем же названием, где развивает эти идеи дальше. Говоря о полученных уже результатах, он пишет:

*«В статье... была изложена теория «вырождения» идеального газа, основанная на методе, предложенном С. Бозе для вывода формулы Планка. Эта теория представляет интерес потому, что она основана на гипотезе о далеко идущем формальном сходстве газа и излучения. Согласно этой теории, вырожденный газ отличается от газа статистической механики подобно тому, как излучение по закону Планка — от излучения по закону Вина. Если серьезно отнестись к выводу формулы Планка методом Бозе, то нельзя обойти и эту теорию идеального газа; ведь, допуская, что излучение можно рассматривать как газ из квантов, мы обязаны признать, что аналогия между газом из квантов и газом из молекул должна быть полной» [62, с. 489].*

В рассматриваемой работе интересны многие результаты. Так, в одном из параграфов Эйнштейн сравнивает развитую им теорию газа с теорией, основанной на гипотезе о взаимной статистической независимости молекул газа, и говорит, что квантовой теории следует отдать предпочтение хотя бы потому, что в применении к идеальным газам она согласуется с теоремой Нернста. Здесь же впервые приводится функция распределения статистики Бозе — Эйнштейна, которая записывается в виде

$$n_{\nu} = \frac{z_{\nu}}{e^{\alpha + \beta E_{\nu}} - 1};$$

при этом  $\beta k T = 1$ .

Эта работа интересна и в том отношении, что в ней впервые указано на существование явления, получившего позже название «бозе-эйнштейновской конденсации», т. е. квантового явления, происходящего в любой системе частиц, подчиняющихся статистике Бозе — Эйнштейна, и заключающегося в том, что при температуре ниже так называемой температуры вырождения в бесконечно малом интервале импульсов около  $p=0$  находится конечное число частиц.

Весьма интересен § 9, где Эйнштейн рассматривает вязкость газа при низких температурах. Здесь впервые указывается на большое значение идей Луи де Бройля, «*работа которого заслуживает всяческого внимания*», и отмечается существование дифракционных явлений для газовых молекул и их роль в рассеянии молекул. В следующем параграфе делается попытка уточнения электронной теории металлов в части, относящейся к вычислению коэффициента электропроводности. Эйнштейн пишет здесь, что в основу видоизмененной квантовой теории электронов

*«надо было бы положить не максвелловское распределение по скоростям, а распределение насыщенного идеального газа... При анализе этой теоретической возможности мы наталкиваемся на ту трудность, что для объяснения наблюдаемых значений электропроводности и теплопроводности металлов вследствие очень малой объемной плотности электронов... которые участвуют в тепловом движении, приходится предполагать очень большие значения длины свободного пробега (порядка  $10^{-3}$  см). К тому же на основе этой теории не представляется возможным понять поведение металлов по отношению к инфракрасному излучению (отражение, излучение)».* [62, с. 499].

Таким образом, Эйнштейн своей гениальной интуицией понял, что ключ к логически непротиворечивой теории металлов также лежит в квантовой теории. Эта догадка подтвердилась спустя два года, когда была открыта статистика Ферми — Дирака.

И наконец, в 1925 г. Эйнштейн публикует еще одну работу по квантовой статистике, озаглавленную «К квантовой теории идеального газа», цель которой сформулирована им так:

*«Эта теория (квантовая теория газов — Я. Г.) кажется справедливой, если исходить из убеждения, что световой квант (отвлекаясь от его поляризационных свойств), по существу, отличается от одноатомной молекулы только тем, что масса покоя кванта исчезающе мала. Однако, поскольку предположение о такой аналогии никоим образом не одобряется всеми исследователями, поскольку далее примененный Бозе и мной статистический метод ни в коей мере не является бесспорным, но кажется обоснованным лишь апостериори, благодаря успеху в случае излучения, я попытался найти еще другие, по возможности свободные от произвольных гипотез соображения, касающиеся квантовой теории идеального газа»* [62, т. 3, с. 503].

Не останавливаясь на изложении результатов этой работы, интересной самой по себе, но не содержащей принципиально новых результатов сравнительно с предыдущими исследованиями, отметим лишь, что Эйнштейн здесь получил общее уравнение состояния, которому должна удовлетворять всякая теория идеального газа. Он показал, что если это уравнение отнести к классической теории, то соответствующая функция распределения будет иметь вид  $e^{-\nu}$ , а если к квантовой теории, то  $1/(e^{\nu} - 1)$ ; при этом он еще

раз подчеркнул, что «квантовая функция распределения удовлетворяет теореме Нернста, в то время как классическая не удовлетворяет».

Статистика Бозе — Эйнштейна была последним крупным вкладом великого ученого в развитие статистической физики. Она логически завершила серию работ по кинетической теории, которую Эйнштейн начал еще в 1902 г. Эти исследования Эйнштейна

*«больше, чем все другие работы, убеждают физиков в реальности атомов и молекул, в справедливости кинетической теории теплоты и в фундаментальной роли вероятности в законах природы»* [4, с. 63].

Статьи Эйнштейна появились в преддверии квантовой механики. По утверждению одного из творцов квантовой механики Э. Шредингера, именно исследования Эйнштейна вместе с первыми статьями де Бройля стимулировали его развить волновую механику. Но являясь основоположником квантовой статистики, потратив много энергии на обоснование этой замечательной теории, Эйнштейн в дальнейшем отказался признать корпускулярно-волновой дуализм излучения как основное требование квантовой механики. Этот отказ был связан с тем, что примирение этих двух аспектов излучения означало замену причинных законов статистическими, а детерминизм — индетерминизмом. Проложив первый путь в этом направлении, Эйнштейн в силу особенностей своего мировоззрения не смог пройти его до конца. Очень интересные подробности об этом рассказаны М. Борном в ряде его выступлений, к которым мы и отсылаем читателя [4].

## § 53. Открытие статистики Ферми — Дирака

### Открытие принципа Паули и спина электрона

После создания Бором квантовой теории атома водорода и успехов квантовых представлений в других областях атомной физики особенно бурное развитие получила спектроскопия, в которой физики видели ключ к пониманию вообще атомных явлений. Однако в спектроскопии возникали свои трудности, не поддающиеся объяснению в рамках господствовавших в то время представлений. В частности, одна из трудностей заключалась в объяснении аномального эффекта Зеемана, как спектроскописты называли тогда отличающееся от нормального триплета расщепление спектральных линий в магнитном поле. Эта проблема занимала умы многих выдающихся физиков того времени и среди них В. Паули, который серьезно заинтересовался этим вопросом с 1922 г., работая в Копенгагене у Бора. Аномальное расщепление до этого уже изучалось некоторыми физиками, но успеха достигнуто не было. Паули вспоминал в одном из своих выступлений об его отношении к аномальному эффекту Зеемана:

*«Аномальный тип расщепления был особенно интересен тем, что хотя он и подчинялся красивым и простым законам, однако понять его было очень трудно, так как самые общие предположения об электроны, исходящие как из*



классической, так и из квантовой теории, приводили всегда к одному и тому же триплету. При более близком знакомстве задача показалась мне еще более неприступной. Коллега, встретивший меня, когда я бесцельно бродил по прекрасным улицам Копенгагена, дружески сказал: «Вы выглядите очень несчастным». На что я пылко ответил: «Как может человек выглядеть счастливым, если он думает об аномальном эффекте Зеемана?» [55, с. 232].

В течение более двух лет Паули работал над аномальным эффектом Зеемана и нашел объяснение этого явления на основе найденного им принципа запрета, который был сформулирован следующим образом:

*В атоме не может существовать двух или более эквивалентных электронов, для которых значения всех квантовых чисел... в магнитном поле одинаковы. Если в атоме находится электрон, для которого все эти числа имеют определенное значение, то это состояние «занято»* [55, с. 239].

Принцип запрета позволил Паули заняться разработкой проблемы заполнения электронных оболочек и периодической системой химических элементов — в этом вопросе в то время было еще много неясного и неопределенного. Работая в этом направлении, Паули выдвинул предположение о существовании у электрона нового квантового свойства, который был назван им «двузначностью, не поддающейся классическому описанию». В опубликованной по этому поводу работе Паули писал:

*«Согласно этой точке зрения, дублетная структура спектров щелочных элементов, а также отступление от теоремы Лармора возникают вследствие характерной двузначности квантовых свойств электрона, которую нельзя описать классически»* [55, с. 236].

По сути дела, это была гипотеза о спине, хотя сам Паули, когда узнал позже о «гипотезе вращающегося электрона», выдвинутой другими физиками, не принял ее вследствие классического происхождения. Он считал, что как его принцип запрета, так и связанные с ним вопросы должны логически последовательно выте-



Паули Вольфганг Эрнст Фридрих  
(1900—1958)

Швейцарский физик. Родился в Вене. Образование получил в Мюнхенском университете, который окончил в 1921 г. Специализировался в области теоретической физики. В 1921—1922 гг. преподаватель Геттингенского университета. С 1922 г. преподаватель Копенгагенского университета и одновременно сотрудник Института теоретической физики Нильса Бора. С 1928 г. профессор Цюрихской Высшей технической школы (по 1940 г.). В 1940—1946 гг. профессор Принстонского (США) Института высших исследований. Лауреат Нобелевской премии по физике 1945 г. Основоположник современной квантовой статистики.

коть из квантовых представлений, без привлечения классики.

Надо сказать, что гипотезу об электро́не, вращающемся вокруг своей оси, впервые высказал А. Комптон еще в 1921 г., но она не повлияла на дальнейшие исследования в этой области. Р. Крё́ниг позже, в 1925 г., как он сам рассказывает в своих воспоминаниях [55, с. 16—49], также пришел к идее спина. Эта идея возникла у него под влиянием исследований Паули. В частности, Паули предлагал характеризовать состояние электрона четырьмя квантовыми числами  $n_l, l, j, m_j$ , причем  $j$  равно  $l+1/2$  или  $l-1/2$ , а  $m_j$  принимает значения  $j, j-1, \dots, -j$ . Крё́ниг пришел к выводу, что если полный момент  $j$  отличается от орбитального момента  $l$  на  $\pm 1/2$ , то это означает, что каждый электрон в дополнение к моменту, связанному с орбитальным движением, должен иметь еще собственный момент, проекция которого на любое избранное направление будет равна  $\pm 1/2$  в единицах  $\hbar/2\pi$ . Для объяснения происхождения этого момента Крё́ниг и высказал гипотезу о том, что электрон должен вращаться вокруг собственной оси. При встрече с Паули Крё́ниг рассказал ему о своей гипотезе, но Паули отнесся к ней скептически. Столь же скептически отнеслись к идее спина Бор, Гейзенберг и некоторые другие прославленные физики. Именно поэтому Крё́ниг не опубликовал свою гипотезу.

В октябре 1925 г. голландские физики С. Гаудсмит и Г. Уленбек по представлению Эренфеста опубликовали в немецком естественнонаучном журнале небольшую заметку — письмо, в котором в отчетливой и ясной форме была высказана идея о спине электрона, при этом гипотеза Крё́нига была им неизвестна; они опять-таки исходили из работ Паули о принципе запрета и идее Паули характеризовать состояние электрона в атоме четырьмя квантовыми числами. После дискуссии, в которой приняли участие Эренфест, Бор и Эйнштейн, было решено, что понятие спина правильно. С. Гаудсмит и Г. Уленбек в начале 1926 г. окончательный вариант своей гипотезы опубликовали в журнале «Nature», применив ее, в частности, к истолкованию некоторых особенностей спектра водорода. Позже С. Гаудсмит писал:

*«Несомненно, некоторые физики до меня и Уленбека должны были думать о спине электрона. Однако, к нашему счастью, эта идея пришла к нам как раз к тому времени, когда мы были насыщены основательными знаниями структуры атомов и спектров, и как раз после того, как мы пришли к правильному пониманию спектра водорода и релятивистского дублетного расщепления. Поэтому мы были в состоянии привести сильные доводы в обоснование нашей гипотезы»<sup>101</sup>.*

Гипотеза спина оказалась очень плодотворной не только в теории спектров сложных систем, но и в статистической физике. Она явилась тем недостающим звеном в цепи исследований Э. Ферми, которое привело великого итальянского физика к открытию еще одной квантовой статистики, получившей впоследствии наименование «статистики Ферми — Дирака».

<sup>101</sup> Гаудсмит С. Открытие спина электрона.—УФН, 1967, т. 93, в. 1, с. 151.

## Статистика Ферми — Дирака

В отличие от Эйнштейна, который, как было показано выше, пришел к своей статистике, распространив метод Бозе на частицы идеального газа, Ферми к своей статистике пришел через проблему абсолютного значения энтропии, которой он заинтересовался еще в 1923 г. По свидетельству близкого сотрудника Ферми, Ф. Раттети, с которым обсуждались эти проблемы, Ферми

*«говорил Сегре, что деление фазового пространства на конечные ячейки очень серьезно захаатило его и что если бы Паули не открыл принципа исключения, то он, Ферми, мог бы прийти к нему окольным путем, исходя из константы энтропии. Как только Ферми прочел статью Пауля о принципе исключения, он понял, что теперь у него есть все элементы для построения теории идеального газа, которая удовлетворяла бы принципу Нернста при абсолютном нуле, давала правильную формулу Сакура — Тетроде для абсолютной энтропии в пределе низких плотностей и высоких температур и была бы свободна от различных произвольных предположений, необходимых в статистической механике для получения правильного значения энтропии. Теория Эйнштейна, опиравшаяся на данную Бозе трактовку излучения черного тела как фотонного газа, на Ферми как будто особого влияния не оказала...»* [58, т. 1, с. 199].

Впервые к проблеме абсолютной величины аддитивной постоянной в выражении энтропии идеального газа Ферми обратился в работе «К штерновскому способу вычисления константы энтропии одноатомного идеального газа» (1923). В этой работе он указывает, что способ вывода формулы Тетроде — Сакура не удовлетворяет многих физиков, так как содержит логически неоправданные допущения. Наиболее удачная попытка О. Штерна также не лишена этого недостатка. В своей работе Ферми уточняет вывод Штерна.

В следующем, 1924 г. Ферми публикует работу «О квантовании систем, содержащих тождественные элементы», в которой он, еще не владея «статистикой Ферми», делает попытку решить парадокс Гиббса (хотя и не употребляет этого названия). Интересно в связи с этим отметить, что, разрабатывая свою теорию квантования одноатомного идеального газа, Эйнштейн также столкнулся с необходимостью решить парадокс, аналогичный парадоксу Гиббса. В своей первой статье «Квантовая теория одноатомного идеального газа» он пишет:

*«В заключение я хочу обратить внимание на один парадокс, который мне не удалось объяснить. С помощью изложенного здесь метода (речь идет о распространении метода Бозе на идеальный газ, разбиении фазового объема на ячейки  $h^3$  и определении термодинамической вероятности числом ячеек, в которых содержится данное число частиц — Я. Г.) не представляет труда рассмотреть также случай смеси двух разных газов. В этом случае каждый сорт молекул имеет свои особые «ячейки». Отсюда следует аддитивность энтропий компонент смеси. Таким образом, каждая компонента в смысле энергии молекул, давления и статистического распределения ведет себя так, как будто в объеме смеси находится она одна. Смесь из  $n_1$  молекул одного сорта и  $n_2$  молекул другого, в которой молекулы первого и второго сортов отличаются друг от друга как угодно мало (особенно в отношении масс  $m_1, m_2$ ), при данной температуре имеет иное давление и иное распределение состояний, чем простой газ с числом молекул  $n_1 + n_2$ , обладающий практически той же массой молекул и находящийся в том же объеме. Однако это представляется почти невозможным»* [62, т. 3, с. 488].

Таким образом, здесь Эйнштейн говорил о скачках внутренней энергии и давления при переходе от газов сколь угодно близких к газам тождественным. По существу, он рассматривал и парадокс Гиббса, поскольку все это связывал с энтропией, хотя в логическом плане указанные им скачки следовало связывать не со вторым началом термодинамики, а с первым. Эйнштейн, по сути дела, говорил о парадоксах, аналогичных парадоксу Гиббса. Из последних статей Эйнштейна на эту тему видно, что решение указанных парадоксов он связывал с пониманием причины происхождения скачка.

Возвращаясь к работе Ферми, отметим, что здесь рассматривался идеальный газ как совокупность  $n$  точечных молекул, заключенных в некоторый объем  $V$ , и ставилась задача — рассчитать абсолютную величину энтропии этого газа при различных предположениях о способе его квантования. Ферми подчеркивал, что для получения

*«конечного значения энтропии идеального газа так или иначе его необходимо квантовать, поскольку классическая трактовка неизменно приводила бы к бесконечному значению». Значение «константы энтропии, согласующееся с опытом, удается получить, разделив объем на параллелепипеды и поместив в каждом из них только одну молекулу. Если же поместить в одном из них хотя бы только две тождественные молекулы, то всегда будут получаться неправильные результаты» [42, с. 158].*

Мы видим, что Ферми чувствовал уже в это время отсутствие некоего звена, необходимого ему для построения статистики частиц идеального газа. Пользуясь своим методом, он получил формулу для энтропии

$$S = kn \left[ \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \frac{(2\pi n)^{3/2} k^{5/2} e^{5/2}}{h^3} + \ln \sqrt{2} \right],$$

по существу тождественную с формулой Тетроде — Сакура. Отсюда он заключил:

*«В случае, когда пространство разделено на ячейки таким образом, что каждая из них содержит только один атом, для значения аддитивной константы энтропии получается точный результат».*

Далее Ферми показал, что если в каждой ячейке содержится более одного атома, то выражение для энтропии имеет вид

$$S = kn \left\{ \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2} e^{5/2}}{h^3} + \ln \sqrt{2} \right\}.$$

Далее шло рассмотрение парадокса Гиббса:

*«Приведем соображения, имеющие целью показать, что причина расхождений в тех случаях, когда в каждой ячейке находится больше одной молекулы, состоит как раз в том, что (с помощью правил Зоммерфельда) квантовалась система, содержащая тождественные элементы».*

*Рассмотрим смесь двух газов внутри объема, в котором находится  $n/2$  молекул каждого из них: предположим теперь для простоты, что два типа молекулы хотя и отличаются друг от друга, но все-таки имеют одинаковую массу. Рассчитаем энтропию этой смеси, разделив объем на  $n/2$  одинаковых ячеек и предположив, что в каждой из них находится молекула одного типа и одна —*

другого. Если справедливо наше предположение о том, что причиной расхождения является присутствие в одной ячейке двух тождественных молекул, то мы должны ожидать в этом случае правильного результата, поскольку две молекулы, присутствующие в ячейке, не одинаковы.

Произведя соответствующий расчет, Ферми получил для энтропии смеси выражение

$$S = kn \left[ \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} e^{5/2} k^{5/2}}{h^3} + \ln 2 \right]. \quad (\text{XVIII.4})$$

*«Вспоминая, что энтропия смеси двух идеальных газов равна сумме энтропий каждого из них, если бы он занимал весь объем целиком, сразу приходим к выводу, что величина (XVIII.4) точно совпадает со значением, требуемым термодинамикой».*

Таким образом, Ферми глубже проник в сущность парадокса Гиббса, полагая, что он связан с проявлением квантовых свойств микрочастиц. Ферми, как он сам указывает в рассматриваемой работе, считал данное им решение парадокса Гиббса весьма убедительной поддержкой его точки зрения на роль неразличимости и тождественности частиц в квантовой теории<sup>102</sup>. Кстати сказать, отсутствие наименования «парадокс Гиббса» также можно рассматривать как то, что Ферми в отличие от Эйнштейна не видел парадокса в скачке энтропии при переходе от систем частиц со сколь угодно близкими свойствами к системам тождественным, усматривая в этом естественный квантовый скачок. Эйнштейну такая же ситуация показалась парадоксальной. По этому поводу Маркус Фирц в своем обзоре «Статистическая механика» пишет:

*«Когда Эйнштейн применил открытую Бозе статистику к теории идеальных газов, ему... показалось парадоксальным, что, по этой теории, энтропия газа, состоящего из многих как угодно мало отличающихся друг от друга сортов частиц, ведет себя иначе, чем энтропия газа, частицы которого вообще нельзя отличить друг от друга. Ибо тем самым в теорию вводится малопонятная разрывность. Теперь мы рассматриваем это как квантовый эффект: единственными классами симметрии волновой функции, встречающимися в природе для одинаковых частиц, в зависимости от их спина являются или симметричный, или антисимметричный» [55, с. 203].*

7 февраля 1926 г. Ферми представил предварительное сообщение о разработанной им новой статистике, учитывающей принцип Паули, в *Accademia dei Lincei* во Флоренции, а подробная статья на эту тему под названием «О квантовании идеального одноатомного газа», посланная в «*Zeitschrift für Physik*», была получена редакцией журнала 26 марта того же года. В краткой аннотации к этой работе Ферми писал:

<sup>102</sup> Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что интерес Ферми к парадоксу Гиббса безусловно способствовал в определенной мере формированию его подхода к квантовой статистике. Об этом есть свидетельство Ф. Разетти — ученика и сотрудника Ферми [58, т. 1, с. 154]. С другой стороны, этот факт безусловно говорит о связи проблемы тождественности (в квантовом смысле) с парадоксом Гиббса. И неправы те авторы, которые эту связь отрицают, так же как и объяснение парадокса на этой основе. См. по этому поводу: Гельфер Я. М., Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И. Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. М., 1975.

«Если термодинамический принцип Нернста остается справедливым и для идеального газа, то нужно предположить, что при низких температурах законы идеального газа отступают от классических. Причину этого вырождения следует искать в квантовании молекулярного движения. Во всех теориях такого вырождения всегда делается более или менее произвольное предположение о статистическом поведении молекул или об их квантовании. В данной работе будет использовано лишь предположение (впервые высказанное Паули и опирающееся на многочисленные спектроскопические факты), согласно которому в системе никогда не может оказаться двух тождественных элементов, квантовые числа которых полностью совпадают. С помощью этой гипотезы будут получены уравнение состояния и внутренняя энергия идеального газа; значение энтропии при больших температурах совпадает со значением Штерна — Тетрода» [58, с. 203].

Ферми ставил перед собой задачу, разработать такой метод квантования идеального газа, который был бы свободен от произвольных предположений о статическом поведении газовых молекул. Он указывал на имеющиеся многочисленные попытки найти уравнение состояния идеального газа с учетом вырождения. Одно из предположений о полной независимости движения молекул при квантовании молекулярного движения недостаточно для предсказания ожидаемого вырождения, говорил Ферми. Необходимо к квантовым условиям добавить еще одно правило, а именно правило Паули, которое

*«оказалось чрезвычайно плодотворным при толковании спектроскопических данных... Применение правила Паули позволяет построить совершенно последовательную теорию вырождения»*

Идя по этому пути, Ферми нашел функцию распределения, соответствующую его статистике:

$$N_s = \frac{1}{e^{\alpha_s + \beta_s E_s} + 1},$$

где  $\beta = 1/(kT)$  и  $E_s = h\nu_s$ .

**Ферми Энрико**  
(1901—1954)

Итальянский физик. Родился в Риме. Образование получил в Пизанском университете, который окончил в 1922 г. В последующие годы учился в университетах Германии и Голландии. В 1926—1938 гг. профессор Римского университета, где создал школу теоретической физики. В 1938 г. эмигрировал в США, где с 1939 по 1945 г. состоял профессором Колумбийского университета, а с 1945 г. — Чикагского университета. Лауреат Нобелевской премии по физике 1938 г.

В истории статистической физики остался одним из основоположников квантовой статистики Ферми — Дирака.



Далее Ферми получил формулу распределения по энергиям, среднюю кинетическую энергию частицы, добавление и теплоемкость газа.

В предельном случае слабого вырождения ( $T$  велико, а  $n$  мало) он получил уравнение состояния идеального газа:

$$P = nkT \left[ 1 + \frac{1}{16} \frac{h^3 n}{(\pi mkT)^{3/2}} + \dots \right].$$

Значение  $S$  совпало с выражением Штерна — Тетроде.

Таким образом, ключ к пониманию свойств электронов в металлах был найден. Здесь следует подчеркнуть, что Ферми пришел к своей статистике независимо от квантовой механики, которая в это время уже начала интенсивно развиваться благодаря трудам Гейзенберга, Шредингера и Дирака.

В том же 1926 г. Паули, по-видимому, впервые применил статистику Ферми к вырожденному электронному газу в металле и сумел на этой основе объяснить слабый парамагнетизм щелочных металлов.

А. Зоммерфельд в своих работах 1927 и 1928 гг. показал, что статистика Ферми позволяет объяснить еще многие другие свойства металлов, которые не были объяснены. Сам Ферми хорошо понимал важность новой статистики для построения непротиворечивой теории металлов.

В 1927 г. состоялся международный съезд физиков в Комо (Италия), на котором присутствовали Эйнштейн, Бор, Лоренц, Зоммерфельд, Ферми и другие выдающиеся ученые. В частности, одним из предметов обсуждения на съезде была теория металлов. Ферми принимал активное участие в дискуссии по этому вопросу, которая началась сообщением Зоммерфельда о его исследованиях в этой области. Ферми ответил на все замечания, связанные с применением его статистики. В заключение он сказал:

*«Я хотел бы высказать некоторые соображения относительно новых статистических методов в квантовой механике. Известно, что квантовая теория позволяет вполне естественным образом определить размеры ячеек, на которые нужно делить фазовое пространство в соответствии со статистикой Больцмана и Максвелла; если на основе такого распределения попытаться построить статистику идеального газа, то окажется, что для этой цели такого определения недостаточно, ибо, когда размеры содержащего газ сосуда возрастают, квантовые состояния сближаются и в результате их дискретность перестает проявляться.*

*Для преодоления этих трудностей недавно были предприняты две попытки: одна — Эйнштейном, другая — мною; в случае Эйнштейна молекулы газа подчиняются статистической зависимости такого типа, который предложил Бозе для световых квантов; в моем же случае ко всему газу, который рассматривается как единая система, состоящая из неразличимых молекул, применяется принцип Паули.*

*Связь между этими двумя типами статистики выявилась на основе новой механики благодаря работам Гейзенберга, Дирака и Винтера; они показали, что если имеется система, содержащая тождественные частицы, то их состояния делятся на группы, причем невозможно каким бы то ни было образом получить переходы между двумя состояниями, относящимися к разным группам. Одна из этих групп удовлетворяет статистике Бозе — Эйнштейна, другая —*

принципу исключения и, следовательно, статистике, предложенной автором. К настоящему времени опыт показал, что электроны атома, а также положительные корпюскулы всегда удовлетворяют принципу исключения.

Применив такого рода статистику к электронному газу, находящемуся внутри металла, Паули сумел объяснить тот факт, что парамагнетизм твердых щелочных металлов значительно слабее, чем можно было ожидать из величины магнитного момента электрона, а проф. Зоммерфельд показал нам, каким образом с ее помощью можно объяснить также и многие другие свойства проводимости металлов» [58, с. 202].

По существу, уже из работы Паули о парамагнетизме следовало, что электронный газ в металле находится в состоянии вырождения. Зоммерфельд показал, что уже при комнатных температурах электронный газ действительно находится в состоянии сильного вырождения. Это значило, что в тепловом движении принимала участие только весьма небольшая часть электронов. Из теории, развитой Зоммерфельдом, следовало, что доля электронной теплоемкости составляла также весьма небольшую часть того ее значения, которое следовало из классических представлений. Этим самым устранялось одно из глубоких противоречий между опытом и классической теорией в области теплоемкости металлов.

Классическая работа Зоммерфельда<sup>103</sup>, содержащая теорию вырождения электронного газа, дала толчок бурному развитию теории металлов на основе квантовых представлений. Тем самым было положено начало квантовой теории металлов как части физики твердого тела.

В 1926 г. появились и основополагающие работы по квантовой механике Шредингера, Гейзенберга и Дирака. Особенно большую роль в развитии квантовой статистики сыграла работа Дирака «Об основах квантовой механики». Особенность этой работы состояла в том, что здесь впервые квантовые представления распространялись на системы частиц (одновременно это было сделано

*Дирак Поль Адриен Морис*  
(р. 1902 г.)

Английский физик-теоретик. Родился в Бристоле. Образование получил в Бристольском университете, теоретическую физику изучал в Кембридже. С 1932 г. профессор Кембриджского университета. Лауреат Нобелевской премии по физике 1933 г.

Один из основоположников квантовой статистики.





и Гейзенбергом независимо от Дирака). Дирак ввел в теорию симметричные и антисимметричные функции, описывающие состояние атомной системы, и заметил, что в решении, осуществляемом антисимметричными функциями, не может быть стационарных состояний с двумя (или более) электронами на одной орбите, т. е. сформулировал принцип Паули как следствие квантовомеханических свойств системы. Симметричное решение допускает существование любого числа электронов на одной орбите, и, следовательно, это решение неверно для электронов в атоме.

Рассматривая далее систему невзаимодействующих молекул в некотором ограниченном объеме и предполагая все состояния системы равновероятными, он показал, что применяемая им статистика в случае симметричных функций приводит к статистике Бозе — Эйнштейна. В случае антисимметричных функций получаемые результаты совпадали с ранее найденными Ферми соотношениями. В результате Дирак пришел к выводу:

*«Решение с симметричными собственными функциями должно быть справедливо для световых квантов, поскольку статистическая механика Бозе — Эйнштейна, как известно, приводит к закону Планка для излучения черного тела. Антисимметричное решение, по-видимому, справедливо для молекул газов, поскольку оно справедливо для электронов в атоме, и можно думать, что молекулы больше похожи на электроны, чем на кванты света.»*

Развитая Ферми и обоснованная на основе квантовой теории Дираком статистика получила название статистики Ферми — Дирака. (Некоторые авторы в первые годы существования называли ее статистикой Паули.)

Большое значение работы Дирака состоит также и в том, что он впервые показал, что квантовые статистики являются неизбежным следствием квантовых свойств микрочастиц.

Открытие квантовых статистик было лишь первым шагом на пути перевода классических статистических идей на язык квантовой механики и создания квантовой статистической механики как самостоятельного раздела современной теоретической физики.

Основная задача статистической механики равновесных состояний — обоснование и вывод феноменологических соотношений на основе определенной молекулярной модели системы и вычисление для этой модели соответствующих термодинамических функций — осталась, по существу, неизменной и в квантовой статистике. Но при этом появляется и принципиальное отличие. Классическая статистика основывается на классической модели системы, представленной обычно как совокупность материальных точек, поведение которых описывается законами классической механики. Квантовая статистика представляет собой статистическую теорию, основывающуюся на квантовой модели системы, под которой опять же подразумевается совокупность частиц (атомов, молекул, электронов, осцилляторов и т. п.), чье поведение подчиняется законам

---

<sup>103</sup> См.: Sommerfeld A. Zur Elektronentheorie der Metall. Naturwiss, 1927, Bd. 15, S. 825.

квантовой механики. Очень важным моментом является и следующее обстоятельство. Классическая механика по своей природе не является статистической теорией. Поэтому статистические закономерности классической статистической механики выступают, так сказать, в чистом виде. Они обусловлены в первую очередь огромным числом частиц, составляющих классическую молекулярную систему. Квантовая механика сама является статистической теорией. Поэтому последовательно развиваемая с квантовых позиций статистическая теория представляет собой как бы наложение двух статистик — статистики, возникающей вследствие очень большого числа объектов, образующих квантовую систему, и статистических закономерностей, являющихся следствием квантовых законов поведения микрообъектов. В этом состояла одна из особенностей развития квантовой статистики.

Уже в конце 20-х — начале 30-х годов XX в. стали появляться работы, в которых основные понятия и законы классической статистики обобщались на квантовые системы. В. Паули, П. Йордан, фон Нейман и многие другие физики разрабатывали квантовую статистическую механику, последовательно исходящую из квантовых представлений, но по возможности близкой к духу классической статистической механики Максвелла, Гиббса и Больцмана. Бесчисленные практические приложения квантовой статистики к разнообразным системам всегда приводили к результатам, совпадающим с данными эксперимента, и это указывало на ее большую научную ценность. Появление квантовых статистик имело также и большое методологическое значение, поскольку определено указывало на границы применимости классической статистики. Результаты квантовой и классической статистики оказывались тождественными в предельном случае больших квантовых чисел, т. е. в области высоких температур и низких плотностей.

Открытие квантовых статистик позволило с иных позиций подойти к статистическому обоснованию тепловой теоремы Нернста — третьего начала термодинамики. Этот вопрос неоднократно привлекал внимание ученых, хотя, правда, и не в такой степени, как второе начало, которое со времен Л. Больцмана служило объектом многочисленных статистических исследований. В какой-то мере итог дискуссий в области статистического обоснования третьего начала подвел в 1951 г. Ф. Зимон, предложивший свою схему обоснования. Он показал, что вопрос в конечном итоге сводится к проблеме вырождения основного состояния макроскопических систем.

## § 54. Некоторые идеи Гиббса в свете квантовой статистики

В связи с историей квантовой статистики представляется интересным проследить в историческом аспекте отношение некоторых идей Гиббса, изложенных в его «Основных принципах стати-

стической механики», к статистическим методам, рассмотренным в предыдущих параграфах.

В основе статистической интерпретации второго начала термодинамики лежало открытое Больцманом соотношение<sup>104</sup> между энтропией  $S$  и термодинамикой вероятностью  $W$  состояния системы:

$$S = k \ln W$$

Под  $W$  Больцман понимал число физически различных микросостояний, которыми может быть реализовано данное макросостояние. Число таких микросостояний в статистике Больцмана определялось величиной соответствующего фазового объема. Больцман, получив свою формулу, указал и на способ подсчета термодинамической вероятности состояния, а именно: пусть имеется  $N$  частиц и  $i$  энергетических ячеек, т. е. групп с определенными энергиями  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i$ . Тогда число способов, которыми можно разместить эти  $N$  частиц по  $i$  ячейкам так, чтобы в первой из них было  $N_1$  частиц, во второй —  $N_2$  и т. д., в соответствии с комбинаторикой будет равно  $N!/(N_1! N_2! \dots N_i!)$ . Здесь  $N!$  — число различных способов, которыми можно представить все  $N$  частиц;  $N_i!$  — числа способов, которыми могут быть переставлены частицы в каждой из ячеек так, что перестановки внутри ячейки не учитываются.

В классической статистике Больцмана впервые возникла важная проблема, касающаяся свойств самих частиц. Действительно, термодинамическая вероятность дает число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию. Но понятие микросостояния оказалось не таким определенным, как это могло показаться с первого взгляда. До создания квантовой механики в принципе казалось возможным отличить одну молекулу от другой, используя для этого какие-либо их свойства. Именно в таком духе и рассуждал Больцман: по крайней мере, в принципе можно отличать состояние, где молекулы 1 и 2 имеют энергии  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  соответственно, от состояния, где их энергии равны  $\epsilon_2$  и  $\epsilon_1$ . Больцман считал, что замена одних частиц другими влияет на свойства молекулярной системы и, следовательно, необходимо эти распределения считать различными. Следовательно, статистика Больцмана основывалась на принципе различия частиц.

Естественно, что была и другая возможность — считать частицы тождественными. Но такая возможность статистикой Больцмана исключалась и, как мы теперь знаем, была реализована в квантовой статистике, которая показала, что различать молекулы так, как думал Больцман, невозможно. В действительности состояния, когда молекула 1 со своим набором квантовых чисел и молекула 2 со своим набором квантовых чисел обладают той же энергией, как

<sup>104</sup> Подчеркнем, что хотя эта формула и выбита на памятнике Больцману на Венском кладбище, но он ее в таком виде никогда не писал. Это сделал Планк в первом издании своих лекций по тепловому излучению (1906). Он же ввел в обиход физики и константу  $k$ . Сам Больцман говорил только о пропорциональности между энтропией и логарифмом вероятности состояния.

и то состояние, где квантовые числа перетасованы,— это то же самое состояние и его следует учитывать только один, а не  $N$  раз.

Квантовая механика показала, что физическая реальность отражается волновой функцией, квадрат которой определяет вероятность наличия молекулы, но не определяет, какая именно молекула находится перед нами. Различные состояния соответствуют разным волновым функциям, а не различным перестановкам молекул. Так в физическую статистику вошел принцип тождественности частиц. Следовательно, подсчет микросостояний в классической и квантовой статистиках оказался существенно разным: если молекулы различимы, то имеется  $N!$  различных способов, которыми можно к  $N$  разным состояниям отнести  $N$  молекул, и тогда  $W = N!/(N_1! N_2! \dots N_i!)$ . Если молекулы неразличимы, то вместо  $N!$  состояний имеется только одно, тогда  $W = 1/(N_1! N_2! \dots N_i!)$ . (Мы здесь специально не оговариваемся относительно подсчета числа микросостояний в статистиках Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака.)

Разрабатывая статистическую механику, Гиббс обратил внимание на то, что больцмановский метод подсчета  $W$  имеет существенный недостаток, так как он приводит к выражению энтропии идеального газа в виде  $S = kN \ln V + S_0$ , где  $V$  — объем системы,  $S_0$  — некоторая константа. Поскольку возрастание числа частиц системы приводит к увеличению ее объема, то, следовательно, пропорциональности между  $S$  и  $N$  не будет, хотя из термодинамических соображений она должна иметь место. Гиббс, как видно из его термодинамических работ, это ясно понимал, а потому считал, что константа  $S_0$  является константой только для данного количества вещества и при переходе к другому его количеству она может изменяться<sup>105</sup>. Этот вопрос он связывает с необходимостью рассматривать частицы или как тождественные, или как различимые: следует ли рассматривать как тождественные состояния систем многих частиц (по его терминологии, фазы), отличающиеся друг от друга только заменой частиц, занимающих определенные положения и имеющих определенную энергию, другими такими же частицами, или же это различные состояния? Рассматривая состояния, отличающиеся только перестановкой одинаковых частиц, Гиббс с некоторой осторожностью писал: «Если частицы считаются неразличимыми, то, по-видимому, будет соответствовать духу статистического метода рассмотрение фаз, как идентичных». Далее Гиббс вводит понятия «фаза рода» и «фаза вида». Он пишет:

*«Цель, поставленная нами... часто будет заставлять нас употреблять термины «фаза», «фазовая плотность», «статистическое равновесие» и другие соответственные термины при предположении, что фазы не изменяются при обмене местами подобных друг другу частиц... Мы будем называть их фазами, заданными при помощи родовых определений (generic definitions), или, коротко, фазами рода. Но нам придется также иметь дело с фазами, определенными более*

<sup>105</sup> Заметим, кстати, что забвение этого факта зачастую приводило к неверным формулировкам парадокса Гиббса. См. по этому поводу кн.: Гельфер Я. М., Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И. Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. М., 1956.

узко (так что обмен положениями между одинаковыми частицами рассматривается как изменение фазы); мы будем называть их фазами, заданными при помощи видовых определений, или, коротко, фазами вида (specific definitons)» [13, с. 186].

Далее Гиббс пишет:

«Очевидно, что если  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n$  представляют собой числа молекул различного рода в какой-либо системе, то число фаз вида, охватываемых одной общей фазой, представлено произведением  $\nu_1! \nu_2! \dots \nu_n!$  и коэффициент вероятности фазы рода является суммой коэффициентов вероятности фаз вида, которые она представляет. Когда эти последние равны между собой, коэффициент вероятности фазы рода равен коэффициенту фазы вида, умноженному на  $\nu_1! \nu_2! \dots \nu_n!$  Очевидно также, что статистическое равновесие относительно фаз рода может существовать без статистического равновесия относительно фаз вида, но не наоборот» [13, с. 186].

Таким образом, статистика, основанная на «видовых фазах», исходит из того, что микросостояния, для которых число молекул, обладающих различными энергиями, остается постоянным, но сами молекулы переходят из одной группы в другую, считаются различными. Здесь частицы рассматриваются как некоторые индивидуальности. С другой стороны, статистика, основанная на понятии «родовой фазы», исходит из представления об абсолютной тождественности частиц, если тождественны характеризующие их константы (атомный и молекулярный вес, электрический заряд и т. п.). Следовательно, Гиббс указал, что при подсчете термодинамической вероятности в соответствии со статистикой «рода» необходимо бoльцмановское выражение

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i!}$$

поделить на  $N!$  и принять

$$W = \frac{1}{N_1! N_2! \dots N_i!}$$

Таким образом, согласно Гиббсу, при вычислении свободной энергии  $\psi$  в предположении различия микросостояний, получающихся при замене одних частиц другими<sup>3</sup> (статистика «вида»), следует пользоваться выражением

$$\psi = -kT \ln \int e^{-H/(kT)} d\omega_q d\omega_p. \quad (\text{XVIII.5})$$

Если же при подсчете  $\psi$  пользоваться представлением о тождественности частиц (статистикой рода), то необходимо фазовый интеграл поделить на  $N!$  и тогда

$$\psi_{\text{gen}} = -kT \ln \frac{1}{N!} \int e^{-H/(kT)} d\omega_q d\omega_p, \quad (\text{XVIII.6})$$

где индекс «gen» указывает на статистику «фаз рода». Нетрудно видеть, что из последнего уравнения следует зависимость между  $\psi_{\text{gen}}$  и  $\psi$ , впервые установленная Гиббсом:

$$\psi_{\text{gen}} = \psi + kT \ln N!.$$

Взяв производную  $\left(\frac{\partial\psi}{\partial T}\right)_V$  и учитывая, что  $S = -\left(\frac{\partial\psi}{\partial T}\right)_V$ , получим энтропийное соотношение Гиббса:

$$S_{\text{gen}} = S - k \ln N! \quad (\text{XVIII.7})$$

Нетрудно видеть, что из этого уравнения вытекает правильная формула для энтропии  $S = kN \ln(V/N)$ , отражающая пропорциональную зависимость между  $S$  и  $N$  (в полном соответствии с требованиями термодинамики, которое заключается в том, чтобы энтропия обладала свойством аддитивности не только по отношению к компонентам смеси идеальных газов, но и по отношению к разделению системы на подсистемы). Действительно, согласно статистике Больцмана,  $S = kN \ln V$ . При достаточно больших  $N$  можно воспользоваться формулой Стирлинга

$$N! = (N/e)^N.$$

Подставляя эти значения в формулу  $S_{\text{gen}}$  и пренебрегая несущественными членами, получаем  $S_{\text{gen}} = kN \ln(V/N)$ .

Таким образом, противоречие между термодинамикой и классической статистикой устраняется только путем изменения способа подсчета статистической суммы, т. е. фактически ценой отказа от классической статистики. Следовательно, основная идея Гиббса, предложившего считать за одно микросостояние все микросостояния однокомпонентного газа, отличающиеся любыми перестановками, оказалась правильной. Именно в этом случае становится необходимым делить статистическую сумму на общее число таких перестановок, т. е. на  $N!$  и вместо выражения для свободной энергии (XVIII.5) получается выражение (XVIII.6).

С помощью такого приема Гиббс дает правильную статистическую трактовку парадоксу Гиббса (собственно, для этой цели он и ввел статистику «фаз рода»), объяснение которого в рамках термодинамики сталкивалось с трудностями вследствие неверного выражения для энтропии идеального газа, где под знаком логарифма стоял объем газа  $V$  вместо удельного объема  $V/N$ . Он также подчеркивает, что для процессов с  $N = \text{const}$  можно с равным правом пользоваться как (XVIII.5), так и (XVIII.6), но при  $N$  переменном необходимо пользоваться  $S_{\text{gen}}$ , так как энтропийная константа зависит от  $N$ .

Глубокая и правильная гипотеза Гиббса, лежащая в основе всего вышесказанного, естественно, несовместима с духом и смыслом классической статистики<sup>106</sup>, в рамках которой ее физическое

<sup>106</sup> А. Зоммерфельд в своей книге пишет, что непротиворечивая формула для энтропии идеального газа  $S = kN \ln(V/N)$  получается из выражения  $S = kN \ln V + S_0$ , если  $S_0 = -kN \ln N$ . Причем такое выражение  $S_0$  следует из классической статистики. «Энтропия должна быть пропорциональна числу частиц... в противном случае энтропия будет расти быстрее, так как фигурирующий под знаком логарифма объем при постоянной температуре пропорционален числу частиц. Эта трудность устраняется только в квантовой теории» (Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика. М., 1955, с. 248).

По этому поводу заметим следующее. Как показано в книге Я. М. Гель-

обоснование невозможно. Как теперь мы знаем, гиббсовская «родовая фаза» непосредственно вытекает из квантовой механики, согласно которой атомы, находящиеся в одинаковых стационарных состояниях, являются полностью тождественными, поэтому само понятие перестановки теряет смысл. Таким образом, предложенная Гиббсом процедура подсчета числа микросостояний с учетом  $N!$  имеет логический смысл только на основе квантовомеханического представления о тождественности<sup>107</sup>. Сказанное, конечно, не означает, что Гиббс превзошел некоторые идеи квантовой статистики. (О том, что это не так, говорит тот факт, что при описании процесса смешения одинаковых газов он рассматривал этот процесс как диффузию, не приводящую к изменению энтропии. С точки зрения квантовой механики, этот процесс не является диффузией.) Предложенная им процедура деления статистической суммы на  $N!$ , приводящая к правильному выражению энтропии идеального газа, по сути дела, была чисто формальной. Правильный результат здесь получался не потому, что сами частицы рассматривались как тождественные, а лишь благодаря учету этой тождественности с помощью  $N!$ . Поэтому хотя «исправленная» Гиббсом статистика и приводила к верному выражению для энтропии идеального газа, но физического обоснования пропорциональности между  $S$  и  $N$  она дать не могла.

---

фера, В. Л. Любошица, М. И. Подгорецкого. «Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике», формула энтропии может быть получена чисто термодинамически без привлечения статистики. Это важно подчеркнуть в связи с ошибочными утверждениями некоторых авторов, полагающих, что термодинамика приводит только к выражению  $S = kN \ln V + S_0$ .

<sup>107</sup> Следует еще раз подчеркнуть проницательность Ферми, Шредингера и некоторых других авторов (например, Ланде), увидевших связь между парадоксом Гиббса и проблемой тождественности.

---

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

---

Какую роль в историческом плане сыграли исследования в термодинамике и статистической физике?

Развитие термодинамики и статистической физики до середины XIX в. было связано с исследованием свойств веществ. Революционным годом в истории термодинамики следует считать год появления работы Кирхгофа (1859) о тепловом излучении, в которой впервые был сделан важный принципиальный шаг — установлена связь между экспериментально наблюдаемыми оптическими явлениями и вторым началом термодинамики. Глубокое понимание того факта, что пропорциональность между лучеиспусканием и лучепоглощением в отношении каждой длины волны есть следствие теплового равновесия, привело Кирхгофа к формулировке фундаментального закона, связавшего два различных раздела физики — оптику и термодинамику и заложившего основу новой области термодинамики — термодинамики излучения. Если применение термодинамики к исследованию химических процессов означало, по сути дела, превращение механической теории теплоты в новую науку — термодинамику, то применение термодинамики к проблеме теплового излучения как бы завершало процесс этого превращения. Необычный объект термодинамического анализа — тепловое излучение — выходил из рамок привычных термодинамических представлений. Однако вскоре уже была достаточно ясна плодотворность применения термодинамики к тепловому излучению. Правда, никто из ученых, работавших в этот период, не мог подозревать, что через четыре десятилетия развитие термодинамики излучения приведет к результатам, которым суждено будет потрясти основы классической физики.

Распространение таких основных термодинамических понятий, как абсолютная температура, энтропия, внутренняя энергия, тепловое излучение, а также второго начала и его статистической трактовки на эту область физики, конечно, означало расширение «могущества» термодинамики и статистики.



Наиболее фундаментальный результат развития термодинамики и статистики излучения — гипотеза квантов Планка. На упомянутом выше первом Сольвеевском конгрессе ряду ведущих теоретиков уже была достаточно ясна эвристическая ценность квантовой гипотезы и тот факт, что она далеко выходит за пределы термодинамики излучения. Так, в своем выступлении на конгрессе Л. Бриллюэн говорил:

*«Мне кажется, отныне можно быть уверенным, что необходимо ввести в наши физические и химические концепции понятия прерывности, скачкообразного изменения, о которых мы несколько лет назад не имели никакого представления» [32, с. 197].*

П. Ланжевэн со свойственным ему темпераментом отмечал:

*«Несмотря на трудности... счастливая идея Планка уже позволила открыть непредвиденные соотношения между фактами, например связь между удельной теплоемкостью и периодом оптических колебаний. Здесь осуществлен совсем недавно значительный прогресс, который обязан теории квантов, несмотря на всю ее нынешнюю неопределенную форму. Самая большая услуга, которую может оказать теория,— это привести к подобным открытиям, а эта теория, находясь еще в пеленках, уже проявила себя в высшей степени полезно». [32, с. 225].*

Если квантовая теория непосредственно почти не затронула термодинамику, то в области статистической физики она привела к далеко идущим последствиям. Выявилась ограниченность больцмановской классической статистики, ее неприменимость в тех случаях, когда в силу вступают квантовые закономерности. И еще следует отметить, что переход от классической к квантовой статистике имел большое методологическое значение, поскольку он был связан как с введением новых идей и понятий, так и с необходимостью изменения соответствующего математического формализма.

В заключение уместно привести слова голландского ученого Б. Ван-дер-Вердена, сказанные им в одном из докладов по теоретической физике:

*«Изложение физических теорий в учебнике по необходимости является хотя бы отчасти догматическим. Сначала формулируется гипотеза, затем излагаются ее следствия и, наконец, эти следствия сравниваются с результатами эксперимента».*

*«Некоторые авторы придерживаются смешанного метода, дополняя догматическое изложение экскурсами в историю, показывая, как возникли гипотезы. Такой метод обладает большими достоинствами».*

*«Можно, наконец, пользоваться историческим методом и шаг за шагом воспроизводить ход мыслей теоретиков в той мере, в какой это позволяют их работы. По моему мнению, полного понимания физической теории можно достичь, лишь следуя историческому методу. Этот метод позволяет нам судить, насколько та или иная гипотеза необходима для объяснения определенного круга явлений, можно ли ее видоизменить и каковы пределы ее применимости» [55, с. 231].*

Автор, используя исторический метод, сделал попытку в своем труде показать сложный, подчас драматический путь, который прошла наука о теплоте и тепловых явлениях, прежде чем достичь тех вершин, о которых рассказывается в многочисленных учебниках термодинамики и статистической физики.

---

**ХРОНОЛОГИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА  
ВАЖНЕЙШИХ СОБЫТИЙ В ИСТОРИИ ТЕРМОДИНАМИКИ  
И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ**

---

- IV в. до н. э. Демокрит и Левкипп развивают учение об атомах.  
I в. до н. э. Появление натурфилософской поэмы Лукреция Кара «О природе вещей».  
1475 г. Леонардо да Винчи высказывает идею о невозможности вечного двигателя.  
1592 г. Галилей изобретает термоскоп.

XVII в.

- 1631 г. Жан Рей изобретает первый жидкостный термометр.  
1643 г. Торричелли открывает атмосферное давление.  
1644 г. Декарт развивает учение о сохранении движения.  
1652 г. Бойль открывает закон о взаимосвязи давления и объема газа.  
1665 г. Гук высказывает гипотезу о теплоте как роде движения.  
1673 г. Гюйгенс высказывает идею о сохранении «живых сил».  
1695 г. Лейбниц развивает учение о «живых» и «мертвых» силах.

XVIII в.

- 1702 г. Шталь разрабатывает учение о флогистоне.  
1714 г. Фаренгейт изобретает «термометрическую шкалу Фаренгейта».  
1721 г. Вольф развивает учение о теплороде.  
1723 г. Тейлор разрабатывает калориметрический «способ смешения».  
1730 г. Реомюр изобретает «термометрическую шкалу Реомюра».  
1735 г. И. Бернулли развивает дальше учение о сохранении «живой силы».  
1738 г. Выходит в свет «Гидродинамика» Д. Бернулли.  
1744 г. Цельсий изобретает стоградусную термометрическую шкалу.  
1744 г. Ломоносов разрабатывает «корпускулярную теорию теплоты».  
1748 г. Ломоносов формулирует закон сохранения вещества и движения.  
1750 г. Рихман проводит калориметрические исследования смесей различно нагретых жидкостей.  
1757 г. Блэк открывает «скрытую» теплоту плавления.  
1762 г. Блэк проводит первое измерение «количества теплоты».  
1770 г. Блэк и Ирвин открывают теплоемкость тел.  
1772 г. Вильке проводит первые измерения теплоемкостей твердых тел.  
1773 г. Лавуазье развивает теорию горения.  
1777 г. Шееле проводят первые наблюдения теплового излучения.  
1780 г. Лавуазье и Лаплас проводят калориметрические исследования.

- 1787 г. Шарль открывает зависимость давления газа от температуры.  
 1790 г. Пикте исследует свойства теплового излучения.  
 1798 г. Румфорд проводит опыты с трением тел.

## XIX в.

- 1802 г. Гей-Люссак исследует тепловое расширение газов.  
 1805 г. Лаплас развивает теорию капиллярности.  
 1807 г. Дальтон развивает атомистику в химии.  
 1807 г. Дальтон впервые наблюдает тепловые эффекты в газах при изменении их объема.  
 1807 г. Гей-Люссак открывает независимость теплоемкости газа от его объема.  
 1807 г. Юнг вводит понятие «энергия».  
 1809 г. Прево развивает теорию подвижного равновесия.  
 1811 г. Авогадро формулирует «законы Авогадро».  
 1812 г. Лаплас развивает математическую теорию вероятности.  
 1813 г. Деларош и Берар проводят первые определения теплоемкостей газов.  
 1816 г. Лаплас предложил формулу для вычисления скорости звука в газах с адиабатической поправкой.  
 1818 г. Дюлонг и Пти открывают закон теплоемкостей твердых тел.  
 1819 г. Клеман и Дезорм проводят первое опытное определение отношения  $c_p/c_v$ .  
 1821 г. Герпат высказывает гипотезу о прямолинейном движении молекул газа.  
 1822 г. Фурье разрабатывает аналитическую теорию теплопроводности.  
 1823 г. Пуассон проводит исследование адиабатического процесса.  
 1824 г. Выходит в свет труд С. Карно «Размышление о движущей силе огня».  
 1826 г. Понселе вводит понятие «работа».  
 1827 г. Броун открывает «броуновское движение».  
 1834 г. Выходит в свет труд Клапейрона «О движущей силе огня».  
 1834 г. Грэхем исследует процесс диффузии газов.  
 1838 г. Лиувиль доказывает «теорему Лиувилля».  
 1840 г. Гесс проводит термохимические исследования.  
 1840 г. Реньо проводит опытное определение теплофизических констант.  
 1840 г. Пуазейль исследует внутреннее трение газов.  
 1842 г. Майер вычисляет механический эквивалент теплоты.  
 1843 г. Джоуль начинает эксперименты по определению механического эквивалента теплоты.  
 1847 г. Выходит в свет труд Гельмгольца «О сохранении силы».  
 1848 г. Джоуль проводит исследования по кинетической теории газов.  
 1848 г. В. Томсон вводит абсолютную шкалу температур.  
 1850 г. Клаузиус формулирует второе начало термодинамики.  
 1851 г. В. Томсон начинает исследования по «динамической теории теплоты».  
 1851 г. Ранкин применяет второе начало термодинамики к теориям тепловых машин.  
 1854 г. Клаузиус распространяет второе начало термодинамики на необратимые процессы.  
 1854 г. В. Томсон и Джоуль исследуют термодинамические свойства реальных газов.  
 1854 г. Фик открывает основной закон диффузии.  
 1856 г. Крёниг развивает молекулярно-кинетическую теорию газов.  
 1857 г. Выходит труд Клаузиуса «О роде движения, которое мы называем теплотой».  
 1859 г. Кирхгоф открывает основной закон теории теплового излучения.  
 1860 г. Максвелл открывает закон распределения скоростей молекул газа.  
 1860 г. Менделеев вводит понятие критической температуры.  
 1862 г. Клаузиус применяет термодинамику к химическим явлениям.  
 1865 г. Клаузиус формулирует принцип существования и возрастания энтропии.  
 1865 г. Лощмидт определяет размеры молекул и их число.  
 1866 г. Больцман делает первую попытку дать механическое обоснование второго начала термодинамики.

- 1867 г. Леру дает экспериментальное подтверждение «теплового эффекта» Томсона.
- 1867 г. Выходит в свет первым изданием труд Клаузиуса «Механическая теория теплоты».
- 1869 г. Эндрюс проводит исследование процесса сжижения газа.
- 1871 г. Больцман высказывает эргодическую гипотезу.
- 1871 г. Больцман развивает механический вариант  $H$ -теоремы.
- 1872 г. Открытие «эффекта Дюфра».
- 1873 г. Умов вводит понятие о потоке энергии.
- 1873 г. Ван-дер-Ваальс выводит уравнение состояния реальных газов.
- 1873 г. Выходит в свет работа Гиббса «Графические методы в термодинамике».
- 1875 г. Гиббс проводит исследования равновесия гетерогенных систем и устанавливает правило фаз.
- 1875 г. К. Нейман проводит математический анализ дифференциальных соотношений термодинамики.
- 1877 г. Больцман формулирует статический вариант  $H$ -теоремы и устанавливает статический смысл энтропии.
- 1878 г. Максвелл вводит термин «статическая механика».
- 1878 г. Амага исследует сжимаемость жидкостей и газов.
- 1879 г. Стефан открывает интегральный закон излучения абсолютно черного тела.
- 1879 г. Соре исследует явление термодиффузии.
- 1880 г. Больцман проводит исследование газокинетического уравнения.
- 1882 г. Гельмгольц вводит понятие «свободная энергия».
- 1883 г. Открытие «принципа Ле Шателье — Брауна».
- 1884 г. Больцман дает термодинамическое обоснование закона Стефана.
- 1884 г. Выходит в свет труд Вант-Гоффа «Этюды по химической динамике».
- 1886 г. Дюем вводит понятие о термодинамических потенциалах.
- 1887 г. Планк разрабатывает термодинамическую теорию слабых растворов.
- 1887 г. Михельсон применяет статистику к тепловому излучению.
- 1892 г. Голицын проводит исследования по теории теплового излучения.
- 1893 г. Открытие «закона смещения Вина».
- 1895 г. Вин и Луммер предложили модель абсолютно черного тела.
- 1896 г. Вин устанавливает закон распределения энергии в спектре абсолютно черного тела.
- 1896 г. Выходит в свет первым изданием труд Больцмана «Лекции по теории газов».
- 1897 г. Больцман применяет статистику к тепловому излучению.
- 1897 г. Шиллер проводит исследования по аксиоматике второго начала.
- 1899 г. Курлбаум и Рубенс проводят экспериментальное исследование распределения энергии в спектре абсолютно черного тела.

## XX в.

- 1900 г. Рэлей устанавливает закон распределения энергии в спектре абсолютно черного тела.
- 1900 г. Планк высказывает квантовую гипотезу.
- 1900 г. Друде применяет статистику к электронному газу.
- 1902 г. Эйнштейн начинает исследования по теории броуновского движения.
- 1902 г. Выходит в свет труд Гиббса «Основные принципы статистической механики».
- 1905 г. Лоренц проводит исследования по электронной теории.
- 1905 г. Смолуховский начинает исследования по теории броуновского движения.
- 1905 г. Ланжевэн применяет статистику к теории магнетизма.
- 1905 г. Джинс проводит исследования по теории теплового излучения.
- 1906 г. Открытие тепловой теоремы Нернста.
- 1906 г. Выходит в свет первое издание труда Планка «Теория теплового излучения».
- 1907 г. Планк развивает основы релятивистской термодинамики.
- 1907 г. Эйнштейн разрабатывает квантовую теорию теплоемкости твердого тела.
- 1907 г. Начало исследований «цепей Маркова».

- 1908 г. Орнштейн применяет статистику к реальному газу.
- 1909 г. Каратеодори проводят исследования по аксиоматике термодинамики.
- 1909 г. Перрен экспериментально определяет число Авогадро.
- 1911 г. Яуман вводит понятие «поток энтропии».
- 1911 г. П. и Т. Эренфесты проводят логический анализ статистической механики.
- 1911 г. Нернст разрабатывает квантовую теорию теплоемкости газа.
- 1912 г. Нернст высказывает принцип недостижимости абсолютного нуля.
- 1912 г. Сверберг проводит экспериментальные исследования по молекулярной статистике.
- 1912 г. Дебай развивает квантовую теорию теплоемкости твердого тела.
- 1912 г. Дебай применяет статистику в теории диэлектриков.
- 1912 г. Смолуховский развивает статистические идеи Больцмана.
- 1913 г. Борн и Карман развивают теорию теплоемкости Дебая.
- 1916 г. Эйнштейн проводит исследование по теории излучения.
- 1917 г. Чэпмен и Поулинг исследуют явления переноса в неоднородных газах.
- 1920 г. Штерн проводит опыты с молекулярными пучками.
- 1922 г. Дарвин и Фаулер предлагают метод вычисления статистических интегралов.
- 1924 г. Открытие статистики Бозе — Эйнштейна.
- 1925 г. Открытие принципа запрета Паули.
- 1925 г. Гоудсмит и Уленбек открывают спин электрона.
- 1925 г. Афанасьева-Эренфест проводит исследования по аксиоматике второго начала термодинамики.
- 1925 г. Френкель начинает исследования по теории жидкого состояния.
- 1926 г. Открытие статистики Ферми — Дирака.
- 1928 г. Паули применяет квантовую теорию к необратимым процессам.
- 1928 г. Зоммерфельд применяет квантовую теорию к электронному газу.
- 1931 г. Онзагер выводит соотношения взаимности.
- 1933 г. Эренфест вводит представление о фазовых превращениях второго рода.
- 1937 г. Ландау развивает теорию фазовых превращений второго рода.
- 1944 г. Онзагер развивает статистическую теорию фазовых превращений.
- 1946 г. Выходит в свет труд Боголюбова «Проблемы динамической теории в статистической физике».
- 1947 г. Пригожин устанавливает теорему о минимальности производства энтропии.
- 1955 г. Ван-Хов и Кубо начинают исследования по квантовой теории необратимых процессов.
- 1955 г. Начало широкого применения в статистической физике методов квантовой теории поля.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Энгельс Ф. Диалектика природы. М., 1965.
2. Бернулли Д. Гидродинамика. М., 1959.
3. Больцман Л. Очерки методологии физики. М., 1929.
4. Борн М. Физика в жизни моего поколения. М., 1968.
5. Броуновское движение, сб. М., 1936.
6. Бунге М. Причинность. М., 1962.
7. Ван-дер-Ваальс Я., Констамм Ф. Курс термостатики. М., 1936, т. I.
8. Вопросы истории физико-математических наук, сб. М., 1963.
9. Второе начало термодинамики, сб. М., 1934.
10. Гельфер Я. М. Закон сохранения и превращения энергии в его историческом развитии. М., 1958.
11. Гельфер Я. М. Законы сохранения. М., 1967.
12. Гесс Г. Термохимические исследования. М., 1959.
13. Гиббс Д. Основные принципы статистической механики. М., 1946.
14. Гиббс Д. Термодинамические работы. М.—Л., 1950.
15. Голицын Б. Б. Избранные труды. М., 1950, т. I.
16. Гориштейн Т. Н. Густав Роберт Кирхгоф и его исследования по тепловому излучению.— В сб.: История физико-математических наук. М., 1960, т. 34.
17. Гюйгенс Х. Трактат о свете. М., 1935.
18. Дальтон Д. Сборник работ по атомистике. М.—Л., 1940.
19. Дорфман Я. Г. Лавуазье. М., 1948.
20. Единство физической картины мира.— Сб. статей М. Планка. М., 1966.
21. История и методология естественных наук. Сб., вып. II, физика. М., 1963.
22. Кедров Б. М. Парадокс Гиббса. М., 1969.
23. Кипнис А. Я. Развитие химической термодинамики в России. М.—Л., 1964.
24. Крылов А. Н. Собрание трудов. М., 1936, т. VII.
25. Лакур П., Аппель Я. Историческая физика. Одесса, 1907, т. II.
26. Лебедев В. И. Исторические опыты по физике. М., 1937.
27. Локк Д. Избранные философские произведения. М., 1960, т. 1, 2.
28. Ломоносов М. В. Сборник статей и материалов. М., 1940—1951, т. 1—3.
29. Ломоносов М. В. Полн. собр. соч. М.—Л., 1950, т. I.
30. Ломоносов М. В. Полн. собр. соч. М.—Л., 1950, т. II.
31. Майер Р. Закон сохранения и превращения энергии. М., 1934.
32. «Макс Планк», сб. М., 1958.
33. Мандельштам Л. И. Полное собрание трудов. М., 1947, т. II.
34. Марков А. А. Избранные труды. М., 1951.

35. Мейерсон Э. Тождественность и действительность. Спб., 1912.
36. Михельсон В. А. Собрание сочинений. М., 1930, т. I.
37. Нернст В. Теоретические и опытные основания нового теплового закона. М., 1929.
38. «Новые идеи в физике», сб. № 6, Спб., 1914.
39. Ньютон И. Оптика. М.—Л., 1927.
40. Окатов М. Ф. Термостатика. Спб., 1871.
41. Основатели кинетической теории материи, сб. М., 1937.
42. Отчеты и протоколы физико-математического общества при университете св. Владимира. Киев, 1899.
43. Перрен Ж. Атомы. М., 1925.
44. Планк М. Избранные труды. М., 1975.
45. Планк М. Принцип сохранения энергии. М., 1938.
46. Планк М. Теория теплового излучения. М.—Л., 1938.
47. Планк М. Термодинамика. М.—Л., 1925.
48. Полак Л. С. Вариационные принципы механики, их развитие и применение в физике. М., 1960.
49. «Развитие современной физики», сб. М., 1964.
50. Рейхенбах С. Направление времени. М., 1962.
51. Рихман Г. В. Труды по физике. М., 1956.
52. Розенбергер Ф. История физики. М., 1935, ч. II.
53. Розенбергер Ф. История физики. М., 1937, ч. III, вып. I.
54. Станкевич Б. В. Кинетическая теория газов в математическом изложении. М., 1882.
55. «Теоретическая физика XX века», сб. М., 1962.
56. Тэт П. Теплота. Спб., 1888.
57. Уитроу Д. Естественная история времени. М., 1968.
58. Ферми Э. Научные труды. М., 1971, т. 1.
59. Франкфурт У. И., Френк А. М. Джозайя Виллард Гиббс. М., 1964.
60. Хинчин А. Я. Математические основания статистической механики. М., 1943.
61. Цейнер Г. Основы механической теории теплоты. Спб., 1869.
62. Эйнштейн А. Собрание научных трудов. М., 1967, т. 3.
63. Эндрюс Т. О непрерывности газообразного и жидкого состояния вещества. М., 1933.
64. Black J. Lectures on the elements of chemistry, delivered on the University of Edinburgh. Edinburgh, 1803, v. I.
65. Boyle R. Complete Works, London, 1744, v. I.
66. Caratheodory K. Gesammelte mathematische Schriften, I. München, 1955.
67. Carnot S. Reflexions sur 'la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance (Suivi d'une lettre adressée à M. le président et à MM. les membres de l'Academie des sciences et d'une Notice biographique sur Sadi Carnot). Paris, 1878.
68. Clausius R. Abhandlungen über die mechanische Wärmtheorie, Abt. I. Braunschweig, 1864.
69. Clausius R. Abhandlungen über die mechanische Wärmtheorie, Abt. II, Braunschweig, 1867.
70. Clausius R. Die mechanische Wärmtheorie, 2<sup>te</sup> Ausgabe. Braunschweig, 1876—1891, Bd. I—III.
71. Ehrenfest P. Collected Scientific papers. Amsterdam, 1959.
72. Hooke R. The posthumous Works of Robert Hooke, containing his Cutlerian lectures and others discourses. London, 1705.
73. Joule D. Scientific Papers. London, 1884—1887, v. I—II.
74. Kirchhoff G. Gesammelte Abhandlungen, Leipzig, 1882.
75. Meger O. Kinetische Theorie der Gase. Breslau, 1877.
76. Neumann C. Vorlesungen über die mechanische Theorie der Wärme. Leipzig, 1875.
77. Ostwald's Klassiker. Leipzig, 1902, N 216.

78. Plank M. *Physikalische Abhandlungen und Vorträge*. Braunschweig, 1958, Bd. I—III.
79. Rayleigh W. *Scientific papers*. London, 1912, v. I—IV.
80. Roller D. *The Early Development of the concept of temperature and heat*. Cambridge, 1950.
81. Simon F. *The Third Law of Thermodynamics. I Historical Survey*. Year Book of Physical Society, I. London, 1956.
82. *The Collected Works of Sir Humphry Davy*. London, 1839, v. II.
83. *The Scientific papers*. London, 1927, v. II.
84. Thomson W. *Baltimore lectures on moleculer dynamics*. London, 1904.
85. Thomson W. *Mathematical and physical papers*. Cambridge, 1882—1884, v. I—III.
86. Boltzmann L. *Wissenschaftliche Abhandlungen*. Leipzig, 1909, Abt. I—III.
87. Young T. *Lectures on Natural Philosophy*. London, 1807.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	4
<b>Часть первая. Развитие представлений о природе теплоты до открытия закона сохранения и превращения энергии. Накопление опытных фактов и формирование основных понятий</b>	
Глава I. Две гипотезы о природе теплоты, их истоки и развитие . . . . .	7
§ 1. Что такое теплота? . . . . .	7
Первые опыты и наблюдения. Изобретение термометра. Две гипотезы о природе теплоты: теплота как род движения и теплота как вещество	
§ 2. Формирование основных понятий . . . . .	22
Понятия температуры, количества теплоты и теплоемкости. Исследования Рихмана. Исследования Блэка. Открытие скрытой теплоты плавления и кипения	
Глава II. Дальнейшее развитие корпускулярной гипотезы о природе теплоты. Корпускулярная гипотеза и теория теплорода . . . . .	37
§ 3. Развитие корпускулярной гипотезы . . . . .	37
Общие замечания. Развитие корпускулярной гипотезы Д. Бернулли и Эйлером. Развитие корпускулярной гипотезы о природе теплоты в работах Ломоносова	
§ 4. Борьба двух концепций о природе теплоты . . . . .	44
Борьба Ломоносова и Лавуазье против концепции «невесомых флюидов». Исследования Лавуазье и Лапласа тепловых явлений	
§ 5. Экспериментальные исследования природы теплоты . . . . .	49
Опыты Румфорда и Дэви, их историческая оценка. Начало исследования теплового излучения. Труды Пикте и Прево. Взгляды на природу теплоты в начале XIX в.	
Глава III. Экспериментальные и теоретические исследования тепловых явлений в первой половине XIX в. . . . .	66
§ 6. Экспериментальные исследования . . . . .	66
Общие замечания. Изучение теплового расширения газов. Первые определения теплоемкости газов. Открытие тепловых эффектов при изменении объема газа. Проблема скорости звука в газах и ее связь с вопросом о теплоемкостях	

- § 7. Теоретические исследования тепловых процессов . . . . .
- Теоретические исследования адиабатического процесса в трудах Пуассона. Газовые законы и молекулярно-кинетическая теория. Исследование теплоемкости твердых тел. Дальнейшее развитие учения о тепловом излучении. Выводы

**Часть вторая. Становление и развитие феноменологической термодинамики**

Глава IV. Исследование Сади Карно. Зарождение термодинамики . . . . .	106
§ 8. Работа С. Карно «Размышления о движущей силе огня» . . . . .	106
Анализ работы тепловой машины. Цикл Карно. Взгляды Карно на природу теплоты. Его догадки об эквивалентности теплоты и работы	
§ 9. Развитие идей Карно . . . . .	120
Развитие идей Карно Клапейроном и Гольцманом. Уравнение состояния идеального газа	
§ 10. Развитие понятий энергии и работы . . . . .	131
§ 11. Термохимические исследования Гесса . . . . .	135
Глава V. Открытие принципа эквивалентности теплоты и работы — первого начала термодинамики . . . . .	138
§ 12. Р. Майер и его исследования . . . . .	138
Общие замечания. Исследования Р. Майера о взаимном превращении «сил». Вычисление механического эквивалента теплоты	
§ 13. Экспериментальное определение механического эквивалента теплоты Джоулем . . . . .	142
§ 14. Принцип эквивалентности у Гельмгольца . . . . .	146
Глава VI. Открытие второго начала термодинамики . . . . .	148
§ 15. В. Томсон . . . . .	148
Общие замечания. Ранние исследования В. Томсона по теории теплоты. Термодинамическая шкала температур	
§ 16. Принцип эквивалентности и теория Карно . . . . .	159
Принцип эквивалентности и развитие теории Карно в работе Клаузиуса «О движущей силе теплоты». Развитие идей Карно и второе начало термодинамики в работе В. Томсона «Динамическая теория теплоты»	
Глава VII. Развитие феноменологической термодинамики во второй половине XIX в. . . . .	171
§ 17. Дальнейшее развитие идей Клаузиуса . . . . .	171
Развитие идей и принципов термодинамики в трудах Клаузиуса. Введение понятия энтропии. Распространение второго начала на необратимые процессы. Исследования В. Ранкина	
§ 18. Гипотеза «тепловой смерти Вселенной» . . . . .	189
Гипотеза Томсона — Клаузиуса о «тепловой смерти Вселенной». Первые попытки опровержения. Дискуссия о тепловой аксиоме Клаузиуса	
§ 19. Первые монографии и учебные пособия по термодинамике . . . . .	203
Глава VIII. Развитие и обобщение принципов термодинамики в XX в. . . . .	204
§ 20. Логическое развитие второго начала термодинамики . . . . .	204
Общие замечания. Исследования Н. Н. Шиллера по основам термодинамики. Развитие аксиоматики второго начала в работах Каратеодори. Дальнейшее развитие аксиоматического метода Афанасьевой-Эренфест. Возражения против аксиоматического метода	

- § 21. Открытие третьего начала термодинамики . . . . . 226  
 Предыстория тепловой теоремы Нернста. Тепловая теорема Нернста. Третье начало термодинамики. Принцип недостижимости абсолютного нуля. Дискуссия о перспективах развития термодинамики. Расширение формулировки третьего начала. Работы Ф. Зимона
- § 22. Развитие термодинамики неравновесных процессов . . . . . 235  
 Общие замечания. Элементы термодинамики неравновесных процессов в классических теориях. Теория Ойзагера. Открытие перекрестных процессов и их роль в развитии неравновесной термодинамики. Релаксационные явления в неравновесной термодинамике. Термодинамика и биология. Эволюция взглядов на предмет термодинамики

### Часть третья. Синтез термодинамики и молекулярно-кинетической теории. Возникновение и развитие статистической физики

- Глава IX. Развитие молекулярно-кинетической теории в XIX в. . . . . 260
- § 23. Начальный период . . . . . 260  
 Общие замечания. Идеи Уотерстона, Гералата, Джоуля и Крёнига
- § 24. Клаузиус и Максвелл . . . . . 267  
 Развитие молекулярно-кинетической теории газов Клаузиусом. Исследования Максвелла. Закон распределения скоростей молекул
- § 25. Развитие молекулярно-кинетической теории теплоемкостей газов . . . . . 282
- § 26. Первые обобщающие труды по молекулярно-кинетической теории . . . . . 289
- Глава X. Механицизм и второе начало термодинамики . . . . . 291
- § 27. Механицизм и термодинамика . . . . . 291  
 Общие замечания. Попытки сведения второго начала термодинамики к общим принципам механики в трудах Больцмана и Клаузиуса. Дальнейшее развитие молекулярно-кинетической теории Больцманом. Закон распределения Максвелла — Больцмана
- § 28. Другие попытки механического обоснования второго начала . . . . . 299  
 Попытки механического обоснования второго начала у других исследователей. Неудачи этих попыток. Отношение механической формы движения к молекулярному движению
- Глава XI. Статистическое обоснование второго начала термодинамики . . . . . 306
- § 29. Статистические идеи в молекулярно-кинетической теории . . . . . 306  
 Идеи Клаузиуса и Максвелла. Дальнейшее развитие молекулярно-кинетической теории газов в трудах Больцмана
- § 30. Статистическая интерпретация второго начала термодинамики . . . . . 312  
 Первый, механический, вариант *H*-теоремы. Второй, статистический, вариант *H*-теоремы. Статистическая интерпретация второго начала термодинамики. Отношение к работам Больцмана современников. Дискуссия об *H*-теореме
- § 31. Некоторые философские и методологические вопросы . . . . . 329  
 Молекулярно-кинетическая теория и «энергетика». Борьба Больцмана против «энергетики». Проблема «тепловой смерти Вселенной» и флуктуационная гипотеза Больцмана. Динамические и статистические закономерности. Необратимость и время
- Глава XII. Открытие и исследование броуновского движения. Дальнейшее развитие статистической теории Больцмана . . . . . 345
- § 32. Открытие броуновского движения. Исследования Эйнштейна . . . . . 345  
 Ранние исследования броуновского движения. Исследования Эйнштейна по теории броуновского движения. Опыты Сведберга и Перрена

§ 33. Исследования М. Смолуховского . . . . .	
Развитие идей Больцмана в работах Смолуховского. Теория флуктуаций. Исследования Смолуховского по теории броуновского движения и границы применения второго начала термодинамики	
§ 34. Дальнейшее развитие теории броуновского движения . . . . .	365
Цепи Маркова. Уравнение Эйнштейна — Фоккера — Планка. Некоторые методологические замечания. Проблема обоснования неравновесной термодинамики	
Глава XIII. Становление и развитие статистической физики . . . . .	370
§ 35. Больцман, Гиббс, Эйнштейн . . . . .	370
Общие замечания. Идея Больцмана. Работа Гиббса «Основные принципы статистической механики». Эргодическая гипотеза. Статистическое обоснование термодинамики в трудах Эйнштейна	
§ 36. Развитие некоторых общих идей и методов статистической физики . . . . .	381
Развитие эргодической гипотезы. Теория вероятностей и статистическая физика. Развитие математических методов статистической физики	
<b>Часть четвертая. Развитие термодинамических и статистических методов исследования свойств вещества и излучения.</b>	
<b>Превращение термодинамики и статистической физики во всеобъемлющие физические теории</b>	
Глава XIV. Развитие химической термодинамики . . . . .	386
§ 37. Общие замечания. Химическая термодинамика до Гиббса . . . . .	386
§ 38. Термодинамика Гиббса . . . . .	392
§ 39. Парадокс Гиббса . . . . .	398
Глава XV. Развитие учения о критическом состоянии вещества и теории реальных газов и жидкостей . . . . .	404
§ 40. Первые наблюдения и опыты . . . . .	404
Общие замечания. Первые наблюдения критического состояния. Опыты Эндрюса. Труды русских физиков в области учения о критическом состоянии. Физика низких температур	
§ 41. Развитие теории реальных газов. Исследования Ван-дер-Ваальса . . . . .	420
§ 42. Дальнейшее исследование природы критического состояния . . . . .	424
§ 43. Развитие теории жидкого состояния . . . . .	427
Глава XVI. Применение термодинамических и статистических методов к электрическим и магнитным явлениям. Термодинамика и теория упругости . . . . .	431
§ 44. Термодинамические методы в теории электричества . . . . .	431
Общие замечания. Первые термодинамические теории термоэлектричества. Исследования Клаузиуса и Томсона. Развитие термодинамической теории диэлектриков	
§ 45. Статистические методы в электронной теории . . . . .	436
Электронная теория и статистика. Применение статистики Максвелла — Больцмана к проблемам магнетизма. Работы Ланжевена	
§ 46. Термодинамика и теория упругости . . . . .	441

	Стр.
Глава XVII. История термодинамики и статистики теплового излучения.	
Возникновение квантовой теории . . . . .	443
§ 47. Начало исследований. Кирхгоф . . . . .	443
Общие замечания. Первые применения термодинамики к тепловому излучению. Исследования Кирхгофа	
§ 48. Дальнейшее развитие термодинамики теплового излучения. Стефан, Больцман и Голицын . . . . .	449
§ 49. Применение статистики к тепловому излучению . . . . .	454
Первые попытки определения функции Кирхгофа. Исследования Михельсона и Вина. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы и проблема излучения. Исследования Рэлея и Джинса	
§ 50. Исследования Планка. Квантовая гипотеза . . . . .	467
Ранние исследования Планка и их критика Больцманом. Статистические идеи Больцмана в теории теплового излучения. Доклады Планка в Немецком физическом обществе 19 октября и 14 декабря 1900 г. Квантовая гипотеза. Отношение к квантовой гипотезе современников Планка. Первые успехи квантовой гипотезы. Развитие квантовой теории теплоемкости твердого тела	
Глава XVIII. Возникновение и развитие квантовой статистики . . . . .	491
§ 51. Предыстория открытия . . . . .	491
Общие замечания. Ранние работы Эйнштейна. Развитие квантовой теории теплоемкости идеального газа	
§ 52. Открытие статистики Бозе — Эйнштейна . . . . .	501
§ 53. Открытие статистики Ферми — Дирака . . . . .	507
Открытие принципа Паули и спина электрона. Статистика Ферми — Дирака	
§ 54. Некоторые идеи Гиббса в свете квантовой статистики . . . . .	517
Заключение . . . . .	523
Хронологическая таблица важнейших событий в истории термодинамики и статистической физики . . . . .	525
Литература . . . . .	529

**ЯКОВ МАТВЕЕВИЧ ГЕЛЬФЕР**

**ИСТОРИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ  
И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ**

Зав. редакцией литературы по физике и математике Е. С. Гридасова.  
Редактор С. А. Крылов. Переплет художника В. И. Пономаренко. Художественный редактор В. И. Пономаренко. Младшие редакторы С. А. Доровских, Н. П. Майкова, Т. Т. Шатилова. Технический редактор Н. В. Яшукова. Корректор Г. И. Кострикова

ИБ № 2847

Изд. № ФМ — 660. Сдано в набор 11.11.80. Подп. в печать 25.11.81.  
Формат 60×90/16. Бум. тип. № 3. Гарнитура литературная. Печать вы-  
сокая. Объем 33,5 усл. п. л. 33,5 усл. кр.-отг. 40,15 уч.-изд. л.  
Тираж 9000 экз. Зак. № 600. Цена 1 руб. 60 коп.

Издательство «Высшая школа», Москва, К-51, Неглянная ул., д. 29/14  
Типография изд-ва «Уральский рабочий»,  
Свердловск, просп. Ленина, 49.



интернет-магазин  
**OZON.RU**



37238393