**История физики: термодинамика и молекулярная физика**

Горяев М.А.

Учение о теплоте зародилось в 18 веке. До этого времени понятие температуры и теплоты практически не различались. Работами ученых 18 века было начато количественное исследование тепловых явлений. В разработку шкал для измерения температуры основной вклад внесли немецко-голландский физик Габриэль Даниэль Фаренгейт (1686-1736), французский ученый Рене Антуан Фершо де Реомюр (1683-1757) и шведский ученый Андерс Цельсий (1701-1744). Голландский физик Питер ван Мушенбрек (1692-1761) провел первые исследования теплового расширения твердых тел и использовал расширение железного бруска для измерения температуры плавления ряда металлов.

Количественные исследования смешивания воды разных температур, проведенные российским физиком Георгом Вильгельмом Рихманом (1711-1753), изучение шотландским ученым Джозефом Блэком (1728-1799) процессов плавления и испарения и другие работы в области тепловых явлений привели к разделению понятий теплоты и температуры. Были введены единицы измерения количества тепла (калория), понятия теплоемкости, теплот плавления и парообразования. Для объяснения природы теплоты использовались две теории: по одной теплота связывалась с движением частиц, а по другой рассматривалась специальная материя - теплород. Следует отметить работы в этом направлении Ломоносова, который был ярым противником теории теплорода.

Ломоносов Михаил Васильевич (19.11.1711-15.04.1765) – русский ученый-энциклопедист. Родился в с. Денисовка Архангельской губернии в семье крестьянина. В 1731-35 учился в Славяно-греко-латинской академии в Москве, в 1735-36 – в университете при Петербургской АН, в 1736-41 – за границей в Марбурге и Фрейберге. С 1742 – адьюнкт, с 1745 – академик Петербургской АН.

Работы в области физики, химии, астрономии, горного дела, металлургии и др. Экспериментально доказал (1756) закон сохранения вещества, который был окончательно подтвержден А.Лавуазье в 1774. Представлял природу как единое целое, где все взаимосвязано и не исчезает бесследно (закон сохранения материи и движения Ломоносова). Был основоположником внедрения физических методов в химию, разработал конструкции различных приборов (около 100). Был непримиримым противником невесомых (флюидов), является одним из основоположников молекулярно-кинетической теории теплоты. Нагревание связывал с возрастанием поступательного и вращательного движения, что изложил в работе “Размышления о причине теплоты и холода” (1747-48). Вместе с Г.В.Рихманом проводил исследования по электричеству, используя для этого изобретенный Рихманом “электрический указатель” – прообраз электрометра. Разработал теорию атмосферного электричества. Сконструировал телескоп-рефлектор (ночезрительная труба), с помощью которой в 1761 наблюдал прохождение Венеры по диску Солнца и открыл на ней атмосферу.

Велик вклад Ломоносова в развитие науки, культуры и образования, он заложил основы естествознания в России. В 1755 по его инициативе и проекту был открыт Московский университет, носящий теперь его имя. АН СССР учредила Золотую медаль им. М.В.Ломоносова.

Ломоносов заложил основы молекулярно-кинетической теории, правда, представляя молекулы в виде вращающихся шариков, т.к. упругих столкновений между ними быть по его представлениям не могло. Но преимущество в 18 веке в соответствии с распространенной общей научной методологией того времени, широко использовавшей представления о различных флюидах, отдавалось теории теплорода, как более наглядной и допускающей простые аналогии, а несостоятельность ее была показана позднее.

В 19 веке развивалось учение о теплоте, и были сформулированы основные положения термодинамики и молекулярно-кинетической теории. В конце 18 - начале 19 века проводилось много исследований теплового расширения тел. Особое внимание обращалось на его равномерность и был установлен ряд аномалий для твердых и жидких тел: анизотропия расширения кристаллов, максимум плотности воды при 4 С, сжатие иодистого серебра при нагреве от -10 до 70 С и др. Для теплового расширения воздуха Вольтой в 1793 г. была установлена равномерность расширения, а в 1802 г. французский физик и химик Жозеф Луи Гей-Люссак (1778-1850) сформулировал на основе собственных экспериментов и исследований своего соотечественника Жака Шарля (1746-1823) закон о том, что все газы расширяются равномерно и одинаково, и рассчитал коэффициент расширения. В том же 1802 г. Дальтон сформулировал свой закон о парциальных давлениях.

Дальтон Джон (06.09.1766–27.07.1844) – английский химик и физик, член Лондонского королевского общества (1822), Парижской АН. Родился в Иглсфилде в бедной семье. Образование получил самостоятельно. Был учителем математики в Манчестере, с 1799 читал частные лекции.

Физические исследования в области молекулярной физики: адиабатическое сжатие и расширение, насыщенный и перегретый пар, зависимость растворения газов от их парциального давления.

Один из основоположников атомистических представлений в химии, открыл закон кратных отношений, ввел понятие атомного веса и составил первую таблицу атомных весов элементов. В 1794 г. провел физиологические исследования, открыл слепоту к отдельным цветам (дальтонизм).

Многочисленные работы привели к заключению о различии теплоемкостей воздуха при постоянном объеме и постоянном давлении. На это различие обратил внимание Лаплас и в 1816 г. он объяснил несоответствие экспериментального значения скорости звука в воздухе получаемому из теории Ньютона изменением температуры при чередующихся сжатиях и разрежениях воздуха.

Лаплас Пьер Симон (28.03.1749-05.03.1827) - французский астроном, физик и математик, член Парижской (1785) и Петербургской АН (1802). Родился в Бомон-ан-Оже. Учился в школе бенедектинцев. С 1771 - профессор Военной школы в Париже, с 1790 - председатель Палаты мер и весов.

Основные работы в области небесной механики подытожены в пятитомнике "Трактат о небесной механике" (1798-1825). Сделал почти все, чего не могли сделать его предшественники для объяснения движения тел Солнечной системы на основе закона всемирного тяготения. Предложил гипотезу происхождения Солнечной системы (1796). В небесной механике видел образец окончательной формы научного познания. Лаплассовский детерминизм стал нарицательной обозначением механистической методологии классической физики.

Физические исследования относятся к молекулярной физике, теплоте, акустике, электричеству, оптике. В 1821 установил закон изменения плотности воздуха с высотой (барометрическая формула). В 1806-07 разработал теорию капиллярности, вывел формулу для скорости звука в газах с поправкой на адиабатичность. Активно выступал против теории флогистона, вместе с А.Лаувазье впервые применил для измерения линейного расширения тел зрительную трубу, при помощи сконструированного им ледяного калориметра определил удельные теплоемкости многих веществ (1783).

В математике известен “оператором Лапласа”, “преобразованием Лапласа”, “интегралом Лапласа”, “теоремой Лапласа”, является одним из создателей теории вероятностей. Как председатель Палаты мер и весов активно внедрял в жизнь метрическую систему мер. Активно участвовал в реорганизации высшего образования во Франции, в частности в создании Нормальной и Политехнической школ. Участвовал в политической жизни, при всяком перевороте поддерживая победителей. Активный член Якобинского клуба, при Наполеоне был министром внутренних дел, членом сената, получил титул графа. В 1814 проголосовал за низложение Наполеона, при реставрации Бурбонов получил пэрство и титул маркиза.

Лаплас ввел в формулу Ньютона поправку, соответствующую отношению теплоемкостей при постоянном давлении и объеме, что устранило несоответствие и послужило основой для экспериментального метода определения этого отношения для всех газов.

Одновременно в основном усилиями химиков развивалась атомистика. Один из создателей ее основ Дальтон в 1803 г. сформулировал закон кратных отношений и в 1808 г. он опубликовал труд "Новая система химической философии", в котором изложил атомистическую теорию. По этой теории соединения состоят из атомов (по Демокриту) элементов, которые различаются по атомному весу. Шведский химик Иенс Якоб Берцелиус (1779-1848) внес большой вклад в атомистическую теорию и в 1826 г. опубликовал таблицу атомных весов, которые в основном совпадают с принятыми в настоящее время. Он также предложил химические символы элементов по первым буквам их латинского названия.

На основе атомных весов с учетом химических свойств элементов Менделеев сделал самое гениальное открытие в химии 19 века - периодический закон и составил периодическую таблицу химических элементов.

Менделеев Дмитрий Иванович (08.02.1834—2.02.1907) – русский ученый, член-корреспондент Петербургской АН (1876), член многих иностранных академий наук и обществ, в его честь назван 101 химический элемент - менделевий. Родился в Тобольске в семье директора гимназии. Окончил Главный педагогический институт в Петербурге (1855). В 1857-90 преподавал в Петербургском университете (с 1865 – профессор). В 1890 покинул университет из-за конфликта с министром просвещения. С 1892 – ученый-хранитель Депо образцовых гирь и весов, которое по его инициативе в 1893 реорганизовано в Главную палату мер и весов, ее управляющий в 1893-1907.

Основные работы в области химии, а также физики, метрологии, метеорологии и др. Открыл в 1869 один из фундаментальных законов природы – периодический закон химических элементов и на его основе создал периодическую таблицу. Исправил значения атомных весов многих элементов, предсказал существование и свойства новых, еще не открытых элементов (галлий, германий, скандий) и вычислил приблизительно их атомные веса. Последующие открытия блестяще подтвердили эти предсказания и периодический закон. Предсказал существование критической температуры (1860), обобщив уравнение Клайперона, вывел в 1874 общее уравнение состояния идеального газа (уравнение Клайперона-Менделеева). В 1887 осуществил беспилотный полет воздушного шара для наблюдения солнечного затмения и изучения верхних слоев атмосферы. Разработал физическую теорию весов, конструкцию коромысла и арретира, точные приемы взвешивания. В 1888 выдвинул идею подземной газификации угля.

АН СССР учредила премию и золотую медаль Менделеева за лучшие работы по химии.

В 1808 г. Гей-Люссак экспериментально открыл закон объемных отношений, по которому образующие соединение газы занимают объемы в отношении кратных целых чисел. Интерпретация этого закона в ряде случаев противоречила данным Дальтона, что вызвало резкие выступления последнего. Но в 1811 г. итальянский химик Амедео Авагадро (1776-1856) сформулировал свой закон о том, что при одинаковых внешних условиях (температура и давление) в равных объемах газов содержится равное число частиц. При этом допускалось, что молекула газа может состоять из нескольких атомов, что разрешало противоречие между результатами Гей-Люссака и Дальтона.

Успехи учения об атомно-молекулярном строении вещества, в особенности, газов, безусловно, оказало влияние на становление термодинамики и молекулярной физики и способствовало развитию механической теории теплоты.

Во второй половине 18 века господствовала теория теплорода, но уже в начале 19 века она стала уступать свои позиции механической теории теплоты. Этому в немалой степени способствовали начатые еще в 1765 г. Уаттом методические экспериментальные изучения паровой машины, которые затем были продолжены широким кругом исследователей.

Уатт Джеймс (19.01.1736 – 19.08.1819) – шотландский изобретатель, член Эдинбургского (1784) и Лондонского (1785) королевских обществ, Парижской АН (1814). Родился в Гриноке. С 1756 г. работал механиком в университете в Глазго.

Исследовал свойства водяного пара. При детальном изучении паровой машины Ньюкомена ввел много усовершенствований: конденсатор, центробежный регулятор ввода пара, золотник, паровую рубашку вокруг цилиндра, механизм передачи движения от поршня к балансиру и др. В 1784 г. создал универсальный паровой двигатель с непрерывным вращением с высокой эффективностью, получивший широкое распространение и сыгравший большую роль в промышленной революции 19 века. Ввел первую единицу мощности – лошадиную силу. Сконструировал ряд приборов: ртутный манометр и вакуумметр, водомерное стекло, индикатор давления. Изобрел индикаторные чернила, установил состав воды.

Его именем названа единица мощности - ватт.

Именно в итоге работ по решению практической проблемы увеличения эффективности паровой машины Карно сформулировал основные положения термодинамики об эквивалентности работы и теплоты (1 начало) и о необходимости холодильника в тепловой машине.

Карно Никола Леонард Сади (01.04.1796 – 24.08.1832) – французский физик и инженер. Родился в Париже в семье выдающегося военачальника, политического деятеля и ученого Л.Карно. Окончил Политехническую школу (1814). В 1814-19 и 1826-27 – на военной службе в качестве инженера.

Является одним из создателей термодинамики. В 1824 в сочинении “Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развить эту силу”, исходя из невозможности создания вечного двигателя, впервые показал, что полезную работу можно получить только при переходе тепла от нагретого тела к более холодному (2 начало термодинамики). Только разность температур нагревателя и холодильника обусловливает отдачу тепловой машины, а природа рабочего тела не играет никакой роли (теорема Карно). Ввел понятия кругового и обратимого процессов, показал преимущества применения в паровых машинах пара высокого давления и его многократного расширения, сформулировал принцип работы газовых тепловых машин.

Но идеи Карно поначалу остались почти незамеченными, что объясняется, прежде всего, их новизной. И лишь в 1834 г. французский физик и инженер Бенуа Поль Эмиль Клайперон (1799-1864) обратил внимание на эти работы, заменил первоначальный цикл Карно циклом из двух изотерм и двух адиабат и ввел уравнение состояния газа, объединившее законы Бойля и Гей-Люссака.

Окончательно же идею об эквивалентности работы и теплоты в 1842-43 г.г. сформулировали немецкий врач Юлиус Роберт Майер (1814-1878) и Джоуль, которые также численно определили механический эквивалент теплоты.

Джоуль Джеймс Прескотт (24.12.1818–11.10.1889) – английский физик, член Лондонского королевского общества (1850). Родился в Солфорде в семье владельца пивоваренного завода. Получил домашнее образование. Первые уроки по физике ему давал Дальтон, под влиянием которого были начаты экспериментальные исследования.

Работы в области электромагнетизма, теплоты, кинетической теории газов. Установил в 1841 зависимость выделяемого тепла от величины проходящего тока и сопротивления проводника (закон Джоуля-Ленца). Исследовал тепловые явления при сжатии и расширении газов, показал, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от его объема. Совместно с У.Томсоном в 1853-54 открыл явление охлаждения газа при его адиабатическом протекании через пористую перегородку (эффект Джоуля-Томсона). Построил термодинамическую температурную шкалу, теоретически определил теплоемкость ряда газов. Вычислил скорость движения молекул газа и установил ее зависимость от температуры, давление считал результатом ударов частиц газа о стенки сосуда. Открыл явление магнитного насыщения (1840) и магнитострикции (1842).

Его именем названа единица энергии - джоуль.

В 1847 г. Гельмгольц вводит понятие энергии, которая не уничтожается, а лишь переходит из одной формы в другую, т.е. сформулировал закон сохранения энергии во всех физических явлениях.

Гельмгольц Герман Людвиг Фердинанд (31.08.1821 – 08.09.1894) – немецкий естествоиспытатель, член Берлинской (1871), Петербургской (1868) и других академий наук и научных обществ. Медаль Копли (1873). Родился в Потсдаме в семье преподавателя гимназии. Учился в Военно-медицинском институте и университете в Берлине. В 1842 г. получил степень доктора по физиологии. В 1849-55 – профессор физиологии Кёнигсбергского, в 1858-71 – Гейдельбергского университетов, в 1871-88 – профессор физики Берлинского университета и с 1888 – президент Физико-технического института (Берлин-Шарлоттенбург).

Физические исследования в областях электродинамики, оптики, теплоты, акустики, гидродинамики. Разработал термодинамическую теорию химических процессов, введя понятия свободной и связанной энергии. Показал колебательный характер электрических процессов в контуре из индуктивности и конденсатора, развил теорию электродинамических процессов в проводящих неправильных телах, теорию аномальной дисперсии света.

Существенные успехи в физиологической акустике и физиологии зрения, разработал количественные методы физиологических исследований, впервые измерил скорость распространения нервного возбуждения.

Заложил основы теории вихревого движения в гидродинамике и теории разрывных движений в аэродинамике. Разработанный Гельмгольцем принцип механического подобия объяснил ряд метеорологических явлений и механизм образования морских волн.

Взгляды Гельмгольца стали основой энергетической школы, для которой в отличие от механистической концепции мира с понятиями материя и сила энергия - единственная физическая реальность, а материя - лишь кажущийся ее носитель.

Основателем механической теории теплоты был Клаузиус, начавший в 1850 г. исследования принципа эквивалентности теплоты и работы и закона сохранения энергии.

Клаузиус Рудольф Юлиус Эммануэль (02.01.1822–24.08.1888) – немецкий физик, член-корреспондент Берлинской АН (1876), член Петербургской (1878) и других академий наук и научных обществ. Родился в Кеслине в семье пастора. Окончил Берлинский университет, степень доктора (1847). Преподавал в Королевской артиллерийской технической школе в Берлине. С 1855 преподавал в Цюрихском политехникуме, с 1867 – профессор Вюрцбергского и с 1869 – Боннского университетов.

Работы в области молекулярной физики, термодинамики, теоретической механики. Математической физики. В 1850 независимо от У.Ранкина получил общее соотношение между теплотой и работой (1 начало термодинамики) и разработал идеальный термодинамический цикл паровой машины (цикл Ранкина-Клаузиуса). Дал математическое выражение 2 начала как в случае обратимых круговых процессов, так и необратимых, показал, что изменение энтропии определяет направление протекания процесса. Ввел в кинетическую теорию газов статистические представления, понятие о сфере действия молекул, первый теоретически вычислил давление газа на стенки сосуда. Доказал в 1870 теорему вириала, связывающую среднюю кинетическую энергию системы частиц с действующими на нее силами. Обосновал связь температуры плавления вещества с давлением (уравнение Клайперона-Клаузиуса).

Теоретически обосновал закон Джоуля-Ленца, развил теорию термоэлектричества, ввел представление об электролитической диссоциации. Разработал теорию поляризации и независимо от О.Моссотти вывел соотношение между диэлектрической проницаемостью и поляризуемостью диэлектрика (формула Клаузиуса-Моссотти).

Клаузиус ввел понятие внутренняя энергия и придал 1 началу точную математическую форму, а также переформулировал 2 начало термодинамики: невозможен самопроизвольный переход тепла от более холодного к более нагретому телу. В 1865 г. он ввел новую величину - энтропию, сыгравшую фундаментальную роль в термодинамике. Эта величина постоянна в идеальных обратимых процессах и возрастает для реальных процессов.

Реализация связи между механическими процессами и тепловыми явлениями была осуществлена в кинетической теории газов. Гельмгольц в 1847 г. первым выдвинул гипотезу о том, что внутренняя причина взаимопревращения механической работы и теплоты лежит в сведении тепловых явлений к явлениям механического движения. Этот путь был найден в 1856 г. немецким физиком Августом Карлом Кренингом (1822-1879), а годом позже Клаузиусом, которые построили кинетическую теорию. Было получено уравнение состояния с учетом средней кинетической энергии молекул и введена связь ее с температурой. Кинетической теории удалось объяснить многие явления: диффузию, растворение, теплопроводность и др. Учет взаимодействия между молекулами и конечности их размеров позволил голландскому физику Иоганнесу Дидерику Ван дер Ваальсу (1837-1923) в 1873 г. ввести поправки в уравнение идеального газа и описать поведение реальных газов.

Формулировка 2 начала термодинамики не соответствовала традиционным механическим представлениям, где все процессы обратимы. Кинетическая теория делает это несоответствие противоречием. Эти трудности были преодолены Максвеллом и Больцманом, которые ввели понятие вероятности физических явлений и поставили на место динамических законов в механике статистические законы в термодинамике.

Максвелл Джеймс Клерк (13.06.1831–05.11.1879) – английский физик, член Эдинбургского (1855) и Лондонского (1861) королевских обществ. Родился в Эдинбурге в семье юриста. Учился в Эдинбургском (1847-50) и Кембриджском (1850-54) университетах. По окончании последнего преподавал в Тринити колледж, в 1856-60 – профессор Абердинского университета, в 1860-65 – Лондонского королевского колледжа, с 1871 – первый профессор экспериментальной физики в Кембридже. Под его руководством создана Кавендишская лаборатория в Кембридже.

Работы в области электродинамики, молекулярной и статистической физики, оптики, механики, теории упругости. Установил статистический закон распределения молекул газа по скоростям (распределение Максвелла), развил теорию переноса, применив ее к процессам диффузии, теплопроводности и внутреннего трения. Создал теорию электромагнитного поля (уравнения Максвелла), введя понятие тока смещения и само определение электромагнитного поля. Развил идею электромагнитной природы света и раскрыл связь между оптическими и электромагнитными явлениями. Установил соотношения между основными теплофизическими параметрами, развивал теорию цветного зрения. Сконструировал ряд приборов.

Впервые (1879) опубликовал рукописи работ Г.Кавендиша, был известным популяризатором физических знаний.

Его именем названа единица магнитного потока - максвелл.

Больцман Людвиг (20.02.1844–05.09.1906) – австрийский физик, член Австрийской (1895), Петербургской (1899) и других академий наук. Родился в Вене в семье служащего. Окончил Венский университет (1866). Профессор университетов в Граце (1869-73 и 1876-89), Вене (1873-76 и 1894-1900 и с 1903), Мюнхене (1889-94), Лейпциге (1900-02).

Работы в области кинетической теории газов, термодинамики и теории излучения. Вывел закон распределения молекул газа по скоростям (статистика Больцмана). Применив статистические методы, вывел кинетическое уравнение газов, являющееся основой физической кинетики. Связал энтропию системы с вероятностью ее состояния и доказал статистический характер 2 начала термодинамики. Статистическая интерпретация 2 начала вместе с Н-теоремой Больцмана легли в основу теории необратимых процессов.

Впервые применил принципы термодинамики к излучению и теоретически получил закон теплового излучения, который был экспериментально установлен Й.Стефаном. Из термодинамических соображений подтвердил существование по гипотезе Д.Максвелла давления света.

Непрерывные нападки со стороны противников кинетической теории газов вызвали у Больцмана манию преследования, что, возможно, привело к самоубийству.

Второе начало термодинамики уже рассматривается не как достоверный закон природы, а как вероятный. Здесь впервые классическая физика сталкивается с дуализмом явлений природы.

Следует сказать, что термодинамика только в самых своих истоках опиралась на представления механической теории теплоты. По мере развития она превратилась в самостоятельный раздел физики, методология и мощный аппарат которого стал применяться в различных областях физики и химии. Этому в немалой степени способствовали достаточно общие представления о термодинамических потенциалах, основной вклад в развитие которых внес американский физик Джозайя Уиллард Гиббс (1839-1903). В частности, введением понятий свободная энергия и химический потенциал он по существу положил начало новой дисциплины - физической химии и одного из основных ее направлений - термодинамики химических реакций.