**Принципы термодинамики**

Марио Льоцци

КРИЗИС НАЧАЛА XIX ВЕКА

Во второй половине XVIII столетия теория флюидов после многовекового мирного сосуществования с механической теорией теплоты одержала победу. Однако к концу этого столетия борьба обострилась и вступила в решающую фазу.

Среди сторонников флюидной теории в конце XVIII века можно назвать Адера Кроуфорда (1749—1795), Иоганна Майера (1752—1830) и Фридриха Грена (1760—1798). Сторонниками механической теории теплоты среди прочих были Пьер Макке (1718—1784), Дэви, Румфорд, Юнг, Ампер. Поэтому нельзя считать верным часто встречающееся утверждение, будто представление о теплоте как о молекулярном движении было введено американцем Бенджамином Томпсоном (получившим в Европе титул графа Румфорда) в его известных опытах, проведенных в 1798 г. в Мюнхене. Румфорд (1753—1814) рассверливал тупым сверлом орудийный ствол и с помощью термометра, вставленного в отверстие в стволе, измерял температуру металла, равную вначале 16,7° С. После 360 оборотов сверла образовалось 837 гран стружек и температура повысилась до 54,4° С. Опустив ствол в воду с температурой 15,6° С, Румфорд добился того, что через два с половиной часа работы сверла вода закипела. В своем докладе Королевскому обществу 25 января 1798 г. Румфорд говорил: "Обдумывая результаты всех этих опытов, мы, естественно, подходим к кардинальной проблеме, являющейся часто предметом философских построений: что же такое теплота? Может быть, это что-то подобное огненной жидкости? Что-то, что можно назвать теплородом?..

Размышляя по этому поводу, мы не должны упускать из виду весьма примечательное обстоятельство, а именно то, что источник тепла, возникающего при трении в этих опытах, представляется, по-видимому, неисчерпаемым. Выло бы излишним добавлять, что то, что может непрерывно поставляться в неограниченном количестве изолированным телом или системой тел, не может быть материальной субстанцией, так что мне представляется исключительно трудным, если не полностью невозможным, иное представление об этих явлениях, которое не было бы представлением о движении".

Получение теплоты при трении не было новым явлением, да и сами опыты Румфорда тоже были отнюдь не новыми. За два столетия до этого еще Джован Баттиста Бальяни с помощью быстро вращающегося железного диска, на который опирался железный сосуд с плоским дном, заставлял кипеть воду в сосуде. Однако опыты Бальяни, описанные им в письме Галилею от 4 апреля 1614 г., но опубликованные лишь в 1851 г., тогда еще не были известны, так что опыты Румфорда произвели большое впечатление, причем не столько сам факт получения теплоты трением, сколько огромное количество тепла, которое можно таким образом получить. Как бы то ни было, эти опыты не были столь уж убедительными, как считают сейчас. Сторонники теплорода возражали, что в опытах Румфорда теплород, соединенный с твердым веществом, частично высвобождается при разрушении твердого вещества и потому может вызывать нагрев. Что касается последних опытов Румфорда, имевших целью показать, что образовавшийся при сверлении разогретый металлический порошок обладает той же теплоемкостью, что и сплошной металл, то их оспорить было бы трудно, если бы под теплоемкостью тогда понимали то же, что и сейчас, но, под теплоемкостью тогда понимали полное количество тепла, содержащегося в теле, а при таком понимании эти новые опыты Румфорда ничего не доказывали. Иными словами, Румфорд должен был показать, что по крайней мере какая-то часть теплоты, выделяющейся при трении, отнюдь не представляет собой теплоту, скрытую в сплошном металле и освобождающуюся при его превращении в порошок, однако этого он не сделал.

Явления нагрева и охлаждения газа при сжатии и расширении также истолковывались сторонниками теплорода как подтверждение их теории. Теплород, говорили они, содержится в газе, как сок в апельсине. Сожмешь апельсин — из него потечет сок. Точно так же при сжатии газа из него выделяется теплород, что проявляется в виде нагрева. Подправляемая таким образом теория продержалась около 30 лет, так что еще в 1829 г. Био во втором издании своего учебника, самого авторитетного и самого полного общего курса физики того времени, писал, что причина возникновения теплоты при трении все еще неизвестна.

ПРИНЦИП КАРНО

Мы уже имели случай заметить, что наиболее важные исследования теплоты в первой половине XIX века проводились с практической целью улучшить работу паровой машины. Дальтон сокрушался по поводу такого направления научных исследований, которое представлялось ему слишком техническим. Уатт сформулировал задачу с предельной практичностью: сколько угля требуется, чтобы получить определенную работу, и какими способами при заданной величине работы можно свести к минимуму количество расходуемого горючего?

За исследование этой практической проблемы взялся молодой инженер Сади Карно (1792—1832), сын Лазара Карно. Результаты своих исследований он подытожил в работе, вышедшей в 1824 г. под названием "Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a developper cette puissance" ("Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу"). Появление этой небольшой работы являет собой начало нового этапа в истории физики не только благодаря полученным в ней результатам, но и благодаря примененному методу, который впоследствии использовался бесчисленное множество раз. В основу своего рассмотрения Карно положил невозможность осуществления вечного двигателя. Хотя этот принцип уже использовался Стевином, он еще не стал научным принципом и отражал лишь настроения ученых. Можно, пожалуй, сказать, что применение паровой машины в известном смысле усилило и подтвердило такие настроения, показав, что для достижения полезного эффекта необходимо чем-то поступиться. Для доказательства этого принципа Карно даже не прибег к примеру паровой машины. Он обосновал его лишь кратким замечанием об электрических батареях, которые вначале давали основание для несколько поспешного заключения о возможности вечного двигателя.

Свое исследование Карно начинает с восхваления паровых машин. Он констатирует, что теория этих машин развита очень слабо, и замечает, что, для того чтобы продвинуть ее, нужно несколько оторваться от чисто прикладного аспекта и рассмотреть движущую силу огня в общем виде.

С помощью мысленного эксперимента Карно доказал, что если исходить из невозможности вечного двигателя, то для получения работы необходимо иметь в машине два тела с различными температурами, причем теплород должен переходить от тела с более высокой температурой к телу с более низкой. Уподобляя теплород воде, а разность температур — разности уровней воды, Карно заключает, что как при падении воды работа измеряется произведением веса воды на разность уровней, так и в паровой машине работа независимо от природы рабочего вещества (вода, спирт и т. д.) измеряется произведением количества теплорода на разность температур. Иными словами, отдача тепловой машины ограничена значениями температур нагревателя и холодильника. Как подчеркивает Карно, холодильник — столь же необходимый элемент, как и котел, причем если в машине не предусмотрен специальный охлаждающий элемент, то его роль играет окружающая среда. Все это и представляет собой суть "принципа Карно", или второго начала термодинамики, как он стал называться позже, после того как этому разделу физики было придано аксиоматическое построение. Уже после опубликования своей работы (более точная дата не установлена) Карно отказался от теории теплорода в пользу механической теории теплоты. Это видно из следующего отрывка, взятого из его рукописей и опубликованного в 1878 г. в приложении к новому изданию его "Размышлений": "Тепло — это не что иное, как движущая сила, или, вернее, движение, изменившее свой вид. Это движение частиц тел. Повсюду, где происходит уничтожение движущей силы, возникает одновременно теплота в количестве, точно пропорциональном количеству исчезнувшей движущей силы. Обратно, всегда при исчезновении теплоты 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, то есть вызывает то один род движения, то другой, но никогда не исчезает".

Не указывая, каким путем он нашел механический эквивалент теплоты, Карно приводит, между прочим, в примечании его значение, которое при переводе в наши единицы — килограммометры и большие калории — оказывается равным 370, т. е. 370 килограммометров при полном превращении в теплоту дают одну большую калорию. Работа Карно прошла почти незамеченной. Отсутствие интереса к ней можно объяснить лишь новизной выраженных в ней идей, поскольку написана она чрезвычайно ясно и изящно. Только через десять лет, в 1834 г., на эту работу обратил внимание Бенуа Клапейрон (1799—1864), заменивший первоначальный цикл Карно другим, известным теперь каждому циклом из двух изотерм и двух адиабат, который ошибочно приписывается сейчас во всех учебниках Карно. Именно в связи с этим Клапейрон и ввел уравнение состояния газа, устанавливающее простую связь между давлением, объемом и температурой заданной массы газа и объединяющее законы Бойля, Вольты и Гей-Люссака.

ПРИНЦИП ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ

Со времен Румфорда и до 1842 г. не появилось ни одной существенной работы по термодинамике, не считая упомянутых стоявших особняком работ Карно и Клапейрона. Опыты, проведенные в 1822 г. Джузеппе Морози (1772—1840) и положенные затем Доменико Паоли (1783—1853) в основу теории непрерывного движения, в котором участвуют также молекулы твердых тел, были простым повторением опытов Румфорда, так что ничего не добавляли нового, но все же лишний раз привлекали внимание к механическому пониманию теплоты. Изменение взглядов происходило в первую очередь среди молодых ученых, далеких от академических кругов, где груз традиций и авторитет учителей подчас препятствовали принятию новых идей. Этим можно объяснить, почему идея эквивалентности теплоты и работы была выдвинута независимо и одновременно целым рядом молодых ученых, не связанных с официальной наукой: военным инженером, тридцатилетним Карно, немецким врачом, двадцативосьмилетним Робертом Майером (1814—1878) и владельцем лондонского пивоваренного завода, двадцатипятилетним Джемсом Джоулем (1818—1889). К ним можно еще присоединить Карла Фридриха Мора (1805—1879), Людвига Августа Кольдинга (1815—1888) и Марка Сегена (1786—1875), которые все оспаривали, и не без оснований, приоритет этого открытия.

Наиболее известны из них по справедливости Майер и Джоуль. Мысль об этом законе пришла Майеру внезапно в июле 1840 г.; она стала для него как бы религиозным откровением, и развитию и защите своей идеи он посвятил всю жизнь, вкладывая в это столько духовных и физических сил, что это привело его в психиатрическую больницу. В 1841 г. Майер написал свою первую работу, которую Поггендорф, редактор журнала "Annalen der Physik", отказался публиковать. Впоследствии не было недостатка в саркастических замечаниях в адрес Поггендорфа, между тем как этот отказ Поггендорфа по существу послужил на благо, потому что в первой редакции статья содержала столько ошибок, что могла бы серьезно скомпрометировать саму идею, лежащую в ее основе. Второй, исправленный вариант статьи был опубликован годом позже в химическом журнале Либига. Это один из важнейших документов в истории физики, так что на нем следует остановиться несколько подробнее.

Майер начинает свою работу, задаваясь вопросом, что мы понимаем под словом "сила" и как различные силы относятся друг к другу (чтобы понять статью Майера, современный читатель должен вместо слова "сила" подставлять слово "энергия"). Чтобы можно было исследовать природу, понятие силы должно быть столь же ясным, как понятие материи. И Майер продолжает: "Силы суть причины, следовательно, к ним имеет полное применение аксиома causa aequat efectum (причина равносильна действию.)".

И далее, продолжая развивать эти метафизические положения, он приходит к выводу, что силы — это неразрушимые, способные к превращению, невесомые "объекты", и "если причиной является вещество, то и в качестве действия получается таковое же; если же причиной является некоторая сила, то в качестве действия будет также некоторая сила".

Отсюда следует: "Если мы будем, например, тереть две металлические пластинки друг о друга, то мы будем наблюдать, как исчезнет движение и, наоборот, возникнет тепло, и вопрос теперь может быть только в том, является ли движение причиной тепла. Чтобы дать ответ, мы должны обсудить вопрос: не имеет ли движение в бесчисленных случаях, в которых при применении движения налицо оказывается тепло, другое действие, чем тепло, и тепло другую причину, чем движение?".

В результате рассуждений Майер приходит к заключению, что было бы неразумно отрицать причинную связь между движением (или, если пользоваться современной терминологией, работой) и теплотой, что допускать причину (движение) без действия (теплоты) столь же неразумно, как для химика, наблюдающего исчезновение кислорода и водорода с образованием воды, говорить, что газы исчезли, а вода появилась каким-то необъяснимым образом. Майер предпочитает более разумное объяснение, принимая, что движение превращается в теплоту, а теплота — в движение.

"Локомотив с его поездом может быть сравнен с перегонным аппаратом; тепло, разведенное под котлом, превращается в движение, а таковое снова осаждается на осях колес в качестве тепла".

Майер считает удобным закончить свои рассуждения "...практическим выводом: ...как велико количество тепла, соответствующее определенному количеству движения или силе падения?"

С поистине гениальной интуицией он выводит этот эквивалент из данных об удельной теплоемкости газов при постоянном давлении и при постоянном объеме. Этот "метод Майера", как известно, по существу состоит в том, что разница удельных теплоемкостей приравнивается работе, совершаемой при расширении газом, находящимся при постоянном давлении. Пользуясь данными Дюлонга по удельной теплоемкости, Майер получает с помощью расчетов, лишь бегло упомянутых в статье, что большая калория эквивалентна 365 килограммометрам, и заключает: "Если с этим результатом сравнить полезное действие наших лучших паровых машин, мы увидим, что лишь очень малая часть подводящегося к котлу тепла действительно превращается в движение или поднятие груза".

С помощью этого метода Реньо, используя свои более точные значения удельных теплоемкостей газов, нашел значение эквивалента равным 424 килограммометрам на калорию.

В 1843 г. Джемс Джоуль, не зная еще о работе Майера, определил экспериментально механический эквивалент теплоты в связи с исследованиями теплового действия тока, приведшими его к открытию закона, носящего теперь его имя. Применявшаяся Джоулем установка стала классической. Идея опыта состоит в нагреве воды в калориметре с помощью вращающегося колесика с лопастями и определении соотношения между совершенной при этом работой и образовавшейся теплотой. Усредняя по данным 13 экспериментов, Джоуль приходит к выводу. "Количество тепла, способное увеличить температуру одного фунта воды на один градус Фаренгейта, равно и может быть превращено в механическую силу, которая в состоянии поднять 838 фунтов на высоту в один фут".

По этим данным легко определить, что найденный Джоулем механический эквивалент калории равен 460.

Впоследствии производились многочисленные экспериментальные определения этой "универсальной постоянной", как ее называл Гельмгольц. Мы ограничимся лишь указанием на опыты Густава Адольфа Гирна (1815—1890), который, исследуя в 1860— 1861 гг. соударение двух свинцовых тел, нашел значение эквивалента равным 425, и на работу Роуланда (1880 г.), который методом Джоуля получил значение эквивалента 427, что считается точным и по настоящее время. В 1940 г. Международный комитет мер и весов установил эквивалент одной большой калории при 15° С равным 4,18605 -1010 эрг.

ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

После опубликования работ Майера и Джоуля прошло несколько лет, прежде чем физики осознали всю важность принципа эквивалентности. В 1847 г. Герман Гельмгольц (1821—1894), не зная еще о работе Майера, опубликовал свою знаменитую работу (ее Поггендорф тоже отказался печатать) "Über die Erhaltung der Kraft".

В своей статье Гельмгольц не ограничивается рассмотрением только механической и тепловой "силы" (т. е. "энергии", если пользоваться термином, применявшимся еще Томасом Юнгом и вновь предложенным лордом Кельвином в 1849 г.); он рассматривает и другие виды энергии. По существу Гельмгольц, развивая подход Майера, называет энергией некую величину, которая может переходить из одной формы в другую, и, как и Майер, приписывает ей свойство неразрушимости, так что она ведет себя подобно веществу, т. е. не может быть ни создана, ни уничтожена.

Теперь, когда мы привыкли к понятию энергии, а еще больше, пожалуй, к самому слову "энергия", нам может показаться, что работа Гельмгольца ничего не добавляет к тому, что утверждали Майер и Джоуль. Но чтобы понять новизну подхода Гельмгольца, достаточно вспомнить, что Майер и Джоуль рассматривали лишь частный случай, пусть даже и очень важный, тогда как Гельмгольц ввел в физику величину, ранее неизвестную или смешиваемую с понятием силы, величину, участвующую во всех физических явлениях, способную меняться по форме, но неуничтожимую, невесомую, но определяющую форму существования материи. Вся физика второй половины XIX века покоится на двух различных сущностях — материи и энергии, подчиняющихся каждая своему закону сохранения. Характерным различием этих сущностей является то, что материя обладает весом, тогда как энергия невесома.

Особенно энергично защищал и распространял взгляды Гельмгольца Джон Тиндаль. Они вдохновили школу "энергетиков", начало которой было положено в Англии работами Уильяма Ранкина (1820—1872). Программа этой школы заключалась в отказе от механической концепции мира, согласно которой все явления должны объясняться с помощью понятий материи и силы. Вместо этой концепции выдвигается другая, в которой все явления объясняются взаимодействием различных форм энергии, актуальных или потенциальных, заключенных в телах. Для энергетической школы энергия — единственная физическая реальность, материя — лишь кажущийся носитель ее.

МЕХАНИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТЕПЛОТЫ

Основателем механической теории теплоты был Рудольф Клаузиус (1822—1888), начавший в 1850 г. свои классические исследования принципа эквивалентности теплоты и работы и закона сохранения энергии.

Клаузиус заметил, что постоянство соотношения между затраченной работой и полученной теплотой соблюдается лишь при циклических процессах, т. е. при таких процессах, при которых исследуемое тело после ряда изменений возвращается в первоначальное состояние. Так, в простейшем калориметре Джоуля постоянство соотношения не соблюдается, потому что в начале опыта вода в нем холодная, а в конце — горячая. Именно для обеспечения цикличности первоначальный калориметр Джоуля был заменен калориметром Бунзена. Если процесс не циклический, то это отношение не постоянно, т. е. разность между затраченным теплом и полученной работой или наоборот (измеренными в одних и тех же единицах) не равна нулю. Например, при испарении определенного количества воды, поддерживаемой при постоянной температуре, сообщенное ей количество тепла значительно больше, чем работа расширения газа. Куда же ушла остальная энергия?

Клаузиусу пришла в голову счастливая идея уравнять счет, введя внутреннюю энергию. В рассматриваемом случае теплота, подводимая к воде, частично преобразуется во внешнюю работу расширения пара (и воды), а частично — во внутреннюю энергию, которую пар возвращает в виде тепла при конденсации. Введением понятия внутренней энергии (причем реальное значение имеет лишь ее изменение) Клаузиус придал принципу эквивалентности точную математическую форму и в случае нециклических процессов.

Клаузиусу пришлось защищать принцип Карно (второе начало термодинамики) от многочисленных атак. Он вывел его из другого постулата, который представляется интуитивно более очевидным, чем принятый Карно. Новый постулат Клаузиуса гласит, что теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более нагретому. Слово "самопроизвольно" стоит здесь, чтобы указать, что если иногда такой переход имеет место, как, скажем, в растворах, в холодильных машинах и т. п., то он в известном смысле "вынужденный", т. е. сопровождается другим, компенсирующим явлением. Этому новому постулату Клаузиуса вскоре были даны другие эквивалентные формулировки: явления природы необратимы; явления происходят так, что энергия всегда вырождается, и т. п. Все эти формулировки не соответствуют традиционным законам динамической обратимости. К этому вопросу мы еще вернемся.

В 1865 г. Клаузиус ввел новую величину, которая сыграла фундаментальную роль в последующем развитии термодинамики. Эта новая величина — энтропия — математически строго определена, но физически мало наглядна. Клаузиус показал, что абсолютное значение энтропии остается неопределенным, определены лишь ее изменения в термически изолированных необратимых системах; в идеальном случае обратимых процессов энтропия остается постоянной.

Введению этой новой величины физики противодействовали весьма энергично, особенно из-за ее таинственного характера, обусловленного главным образом тем, что она не действует на наши органы чувств. Поскольку ее изменение равно нулю для идеальных обратимых процессов и положительно для реальных обратимых процессов, то энтропия есть мера отклонения реального процесса от идеального. Этим объясняется данное Клаузиусом название этой величины, которое этимологически означает "изменение".

Механическая теория теплоты, приоритет создания которой оспаривался Ранкином на основе представленной им в 1850 г. Королевскому обществу работы, где рассматривался лишь принцип эквивалентности, прожила трудную жизнь и окончательно приобрела права гражданства в науке лишь к концу XIX столетия, прежде всего благодаря работам Макса Планка 1887-1892 гг.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

ПРИРОДА ТЕПЛОТЫ

Основоположники принципов термодинамики — Майер, Джоуль, Кольдинг, а в известном смысле и сам Карно — в сущности не интересовались природой теплоты. Они ограничивались лишь утверждениями, что теплота может при определенных условиях переходить в работу и наоборот. Дальше этого фундаментального представления механическая теория теплоты не шла. Основоположники теории никогда не считали необходимым рассматривать вопрос, какова же внутренняя связь между механическими процессами и тепловыми явлениями.

Гельмгольц первым выдвинул в своей работе 1847 г. гипотезу о том, что внутреннюю причину взаимной превращаемости теплоты в работу можно найти (каким путем — он не указал), сведя тепловые явления к механическим, т. е. к явлениям движения.

Путь, каким это можно сделать, был найден в 1856 г. Августом Крёнигом (1822—1879), а годом позже — Клаузиусом. Основное положение теории было сформулировано еще Даниилом Бернулли в разделе X "Гидродинамики" (1738 г.) и развито в работе Даниила и Иоганна Бернулли, удостоенной в 1746 г. премии Парижской Академии наук.

Согласно Бернулли, теплота — это внешнее проявление колебательного движения молекул. На основе этой гипотезы Даниил Бернулли истолковывал давление газа как результат действия его молекул на стенки сосуда в результате соударений. Эта теория выдвигалась много раз и после Бернулли. В частности, мы знаем, что ее придерживались Лавуазье и Лаплас. В 1848 г. даже Джоуль объяснял давление газа по методу Бернулли.

Однако рассмотрение этих ученых оставалось исключительно качественным, в частности и потому, что для углубленного количественного рассмотрения нужна более надежная теория атомного строения вещества. К середине XIX столетия атомистика так шагнула вперед, что физики уже могли с доверием ее использовать и она начала сливаться с механической теорией теплоты в единую кинетическую теорию газов. Достаточно напомнить лишь основной закон, сформулированный Авогадро в 1811 г.: равные объемы газа при одинаковых давлении и температуре содержат одинаковое число молекул. Добавим, что в период создания основ кинетической теории значение этого числа еще не было известно.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Согласно Крёнигу, газ состоит из совокупности молекул, которые он уподоблял идеально упругим шарикам, находящимся в абсолютно беспорядочном непрерывном движении (молекулярный хаос). Крёниг предположил также, что объем молекул пренебрежимо мал по сравнению с полным объемом газа и что взаимодействия молекул нет. В результате непрерывного движения молекулы сталкиваются между собой и соударяются со стенками сосуда, меняя соответственно при этом свою скорость. На основе этой гипотезы и учитывая закон Авогадро, Крёнигу удалось объяснить закон Бойля с помощью рассуждения, используемого и сейчас в курсах физики и приводящего к выводу, что произведение давления на объем единицы массы газа равно двум третям кинетической энергии поступательного движения всех молекул газа.

Таким образом, указанное произведение остается постоянным, пока остается постоянной кинетическая энергия поступательного движения молекул. Но согласно уравнению состояния газа это произведение меняется с изменением температуры, так что кинетическая энергия зависит от температуры. Отсюда возникает мысль определить температуру через среднюю кинетическую энергию, установив между этими двумя величинами вполне определенное математическое соотношение.

Таковы основы кинетической теории Крёнига, развитой Клаузиусом сначала в работе 1857 г., а затем в большом исследовании 1862 г.

Вскоре кинетической теории удалось объяснить многие явления (диффузию, растворение, теплопроводность и ряд других), рассчитать сначала относительные, а затем и абсолютные значения средних скоростей молекул различных газов при различных температурах, найти средний свободный пробег молекулы (Максвелл, 1866 г.), определенный как среднее значение длины прямолинейного пути, проходимого молекулой между последовательными соударениями. Исходя из этого нетрудно найти среднее число соударений каждой молекулы в определенное время (получаются громадные числа: при обычных условиях — порядка 5 миллиардов соударений в секунду).

Приведенная выше схема несколько упрощена, так что полученные выводы могут соответствовать опыту лишь в первом приближении. В частности, уравнение состояния, которое эта теория выводит для всех условий, в действительности справедливо лишь для сильно разреженных газов; мы уже говорили о первых экспериментальных наблюдениях отклонения реальных газов от этого уравнения состояния.

В 1873 г. появилась первая работа Ван дер Ваальса (1837—1923), в которой показано, что достаточно исправить изложенную выше теорию лишь в двух пунктах, чтобы прийти к выводам, применимым к реальным газам. Во-первых, надо учесть, что объем молекул не равен нулю, так что при неограниченном увеличении давления объем газа стремится не к нулю, а к определенному конечному значению, называемому "коволюмом" и связанному с полным объемом молекул газа. Во-вторых, нужно учесть взаимное притяжение молекул, т. е. силы сцепления (когезия), что приводит к некоторому уменьшению давления, потому что каждая молекула газа в момент ее соударения со стенкой как бы тормозится притяжением остальных молекул. Учитывая эти две поправки, Ван дер Ваальс дал уравнение состояния газа, носящее сейчас его имя и применимое даже к не очень плотной жидкости (например, к воде) в подтверждение заголовка оригинальной статьи Ван дер Ваальса "О непрерывности состояния жидкости и газа".

СТАТИСТИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ

Мы уже говорили, что утверждение второго начала термодинамики в формулировке Клаузиуса не соответствовало традиционным механическим представлениям. Механика всегда рассматривала процессы природы как обратимые, тогда как второе начало термодинамики считает их необратимыми. Кинетическая теория превращает это несоответствие в противоречие: если теплота сводится к движению отдельных молекул, подчиняющемуся обратимым динамическим законам, то как же можно совместить обратимость отдельных процессов с необратимостью в целом? По-видимому, одной из причин острой борьбы между представителями энергетического направления — Ранкином, Гельмгольцем, Оствальдом, Махом— и сторонниками атомистики, которую "энергетики" считали слишком грубой и наивной, является именно вопрос о противоречии между обратимостью динамических процессов и вторым началом термодинамики. Согласно энергетической школе, противоречие может быть снято, если отказаться от одной из посылок, поэтому они были склонны отказаться от кинетической теории и вернуться к агностической концепции Майера.

Однако это противоречие было преодолено совсем иным путем. Первым пошел по этому пути Максвелл, поставив перед собой конкретную задачу кинетической теории газов: если молекулы газа находятся в непрерывном движении, то какова скорость определенной молекулы в определенный момент?

Максвелл начинает с замечания, что предположение Бернулли о равенстве скоростей всех молекул принять нельзя. Действительно, если бы даже в какой-либо определенный момент все молекулы газа имели одну и ту же скорость, то такое идеальное состояние тотчас нарушилось бы в результате взаимных соударений молекул. Так, если молекула А налетает на молекулу В перпендикулярно направлению ее движения, то легко рассчитать, что молекула В ускоряется, а молекула А замедляется.

Но проследить мысленно или рассчитать судьбу каждой отдельной молекулы из бесчисленного количества молекул, содержащихся в объеме газа, не представляется возможным. Можно, согласно Максвеллу, лишь определить статистическое распределение их скоростей, т. е. ответить не на вопрос о том, какова скорость отдельной определенной молекулы, а на вопрос, сколько молекул имеют определенную скорость в заданный момент. В основу своего расчета Максвелл положил следующие интуитивные предпосылки: ни одно направление движения не является привилегированным; ни одно значение скорости не является привилегированным или запрещенным (т. е. молекула может принимать все значения скорости от нулевой до максимальной); каждый газ, предоставленный самому себе, приходит в конце концов в стационарное состояние, в котором статистическое распределение скоростей остается постоянным во времени. Иными словами, если две молекулы со скоростями а и b сталкиваются и после соударения приобретают скорости р и q, то одновременно две другие молекулы со скоростями р и q сталкиваются и приобретают соответственно скорости а и b, так что число молекул, имеющих скорости а, b, . . ., р, q, . . ., остается постоянным. Исходя из этих гипотез и некоторых других, менее существенных, к которым он прибегает по ходу рассуждений, Максвелл пришел к известной формуле для распределения скоростей молекул газа. Эта формула вызвала длительную дискуссию, утихшую лишь в последние годы, когда молекулярные насосы позволили произвести ее экспериментальную проверку. Не прослеживая всей дискуссии, достаточно подчеркнуть огромное значение введения статистических законов. На место причинных динамических законов становятся статистические законы, позволяющие предвидеть эволюцию природы не с абсолютной достоверностью, а лишь с большой степенью вероятности. Понятие вероятности физического явления, неявно введенное Максвеллом, было применено в 1878 г. Людвигом Больцманом (1844—1906) для преодоления трудностей, связанных со вторым законом термодинамики. В связи с этим находится классический мысленный эксперимент Максвелла (1871 г.): пусть газ разделен на две части диафрагмой с небольшим отверстием, которое может перекрываться задвижкой, и пусть некий "демон", способный видеть молекулы и стерегущий этот проход, открывает задвижку для молекул, движущихся в одном направлении, и закрывает ее для молекул, движущихся в противоположном направлении. Через некоторое время произойдет сжатие всего газа в одной из половинок объема, и второе начало термодинамики будет нарушено.

Эти трудности были преодолены Больцманом с помощью радикального нововведения: второе начало термодинамики рассматривается не как достоверный закон природы, а лишь как в высшей степени вероятный. Вот известное рассуждение Больцмана, приведенное им для иллюстрации такого понимания. Пусть мы имеем, говорит Больцман, два сосуда, соединенных небольшим отверстием, и пусть сначала в каждом из сосудов имеется по одной молекуле. Вследствие движения молекул может случиться, что одна из молекул пройдет сквозь отверстие между сосудами и. окажется в другом сосуде. При этом произойдет самопроизвольное сжатие газа вопреки утверждению второго закона термодинамики. Но если бы в каждом из сосудов было первоначально не по одной, а по две молекулы, то ясно, что такое сжатие менее вероятно; еще менее вероятным оно становится для 4, 8, 16, ... молекул в каждом сосуде. Так вот, второе начало термодинамики утверждает не об абсолютной достоверности, а о высокой степени вероятности. Вероятность отклонения от термодинамического закона итана, и для иллюстрации полученной величины, несоизмеримой с вероятностями событий, встречающихся в обычной жизни, придумывалось множество примеров. Приведем один из них. Допустим, обезьяна долбит по клавишам пишущей машинки с непрерывной подачей бумаги. Какова вероятность, что она напечатает "Божественную комедию" Данте? Ясно, что рассчитать ее нетрудно; полученная при этом вероятность еще во много раз больше термодинамических вероятностей. Но поскольку мы практически совершенно уверены, что обезьяна никак не сможет написать "Божественную комедию", тем больше оснований быть уверенными в справедливости термодинамических законов.

Но практическая справедливость закона представляет интерес для инженера, а ученые видят, что второй закон термодинамики из ранга достоверных законов переходит в ранг вероятных. Между достоверностью и вероятностью, пусть даже и очень большой, ученый видит непроходимую пропасть. Таким образом, классическая физика оказалась перед лицом неизбежного дуализма. Имея перед собой какой-либо закон, претендующий на описание явления, физика должна теперь задавать себе вопрос: что это — динамический, причинный закон или же статистический, вероятностный?

Перед лицом такого дуализма физики разделились на два лагеря. Меньшинство хотело преодолеть этот дуализм, отрицая существование достоверных законов и придавая всем законам вероятностный характер. Большинство же стремилось свести все статистические законы к элементарным, динамическим. Статистические законы, говорили они,— это синтез отдельных динамических причинных законов, которые наше сознание не в состоянии проследить в их совокупности. Вероятность, возникающая в статистических законах, это, как говорил Пуанкаре, просто мера нашего незнания. Наука не может опираться на статистические законы, она должна добраться до индивидуальных динамических законов, лежащих в основе статистических, потому что только таким образом наше мышление сможет следовать за причинными связями в природе. Эти физики, очевидно, полностью придерживались строгого детерминизма явлений природы, провозглашенного Лапласом фундаментальным принципом в его известном утверждении: "Мы должны рассматривать существующее состояние Вселенной как следствие предыдущего состояния и как причину последующего. Ум, который в данный момент знал бы все силы, действующие в природе, и относительное положение всех составляющих ее сущностей, если бы он еще был столь обширным, чтобы ввести в расчет все эти данные, охватил бы одной и той же формулой движения крупнейших тел Вселенной и легчайших атомов. Ничто не было бы для него недостоверным, и будущее, как и прошедшее, стояло бы перед его глазами".

Этим детерминистским подходом вдохновлялся Бьеркнес, когда в начале XX столетия излагал грандиозную программу исследований, направленных на то, чтобы свести свою метеорологическую статистику к отдельным динамическим законам. Но в то время, когда Бьеркнес составлял эти грандиозные планы, уже стала складываться современная физика, которой предстояло революционизировать традиционные схемы.

Составитель к.т.н. Савельева Ф.