

# История классической термодинамики

Е. Б. Рудный, ©, 2023-2024, [blog.rudnyi.ru/ru](http://blog.rudnyi.ru/ru)

Читать онлайн: [Термодинамика](#)

v1.0, 21.12.2024

## Содержание

|   |    |
|---|----|
| Температура, термометр и практическая температурная шкала.....  | 2  |
| Рассмотрение вопросов 'Что такое температура?' и 'Что считается измерением температуры?' в контексте истории измерений температуры. Историческое развитие или сложившаяся теория разрывают герменевтический круг. |    |
| Уравнение состояние идеального газа.....  | 9  |
| Рассмотрена история становления уравнения состояния идеального газа. Уравнения приведены с использованием шкалы Цельсия - это соответствует виду уравнений, используемых в ходе истории.                          |    |
| Теплота и калориметрия.....   | 13 |
| История отделения понятия теплоты от понятия температуры. Правило Рихмана, скрытая теплота Блэка, теплоемкости тел. Калориметрия, термохимия и закон Гесса. Обсуждение результатов.                               |    |
| Хасок Чанг: Изобретение температуры.....  | 17 |
| Четыре эпизода из истории термометрии - температура кипения воды, поиск правильной шкалы, выход за границы ртутного термометра, поиск теории. Анализ книги в рамках проблемы координации ван Фраассера.           |    |
| От паровой машины Ньюкомена к модели идеальной тепловой машины.....   | 23 |
| В качестве примера рассмотрен принцип работы паровой машины Ньюкомена. Приведены главные идеи Сади Карно, которые привели к созданию идеальной модели тепловой машины.  |    |
| От теории теплорода к термодинамике.....  | 28 |
| Теория теплорода и принцип невозможности вечного двигателя. Цикл Карно в рамках теории теплорода. Эквивалентность работы и теплоты. Первый и второй законы термодинамики.   |    |
| Анри Пуанкаре: Термодинамика.....   | 34 |
| Краткое содержание книги. Видение классической термодинамики того времени глазами известного физика. В конце выкладки с неполным дифференциалом теплоты $dQ(V,p)$ .   |    |
| Неравенство Клаузиуса, второй закон и стрела времени.....   | 41 |
| Критика статьи Йоса Уффика 'Блефуйте по-своему во втором законе термодинамики'. Обосновывается связь второго закона в виде неравенства Клаузиуса со стрелой времени.  |    |
| Клиффорд Трусделл и классическая термодинамика.....   | 49 |
| Обсуждение и критика позиции Трусделла в отношении классической термодинамики, поскольку неравенство Клаузиуса играет важную роль в классической термодинамике. Сравнение с термодинамикой Пуанкаре.              |    |
| От неравенства Клаузиуса к обобщенной неравновесной термодинамике.....  | 54 |
| Неравенство Клаузиуса-Дюгема. Феноменологические транспортные уравнения. Неравновесная термодинамика обобщенных потоков и сил. Рациональная термодинамика. Обобщенная неравновесная термодинамика.                |    |
| Релятивистская температура: Диссонанс Отта-Планка.....  | 58 |
| Повышается ли температура движущегося тела или понижается. Приведены цитаты из обзора Ю. Г. Рудого о истории релятивистской термодинамики и из статьи Чжуана Лю про переписку Эйнштейна и фон Лауэ.               |    |

# Температура, термометр и практическая температурная шкала

Рассмотрение вопросов 'Что такое температура?' и 'Что считается измерением температуры?' в контексте истории измерений температуры. Историческое развитие или сложившаяся теория разрывают герменевтический круг.

Эта заметка открывает цикл, связанный с классической термодинамикой. Также в ней на примере температуры будет рассмотрена позиция ван Фраассена: два вопроса ниже, относящиеся к любой физической величине, неразрывно связаны между собой и образуют герменевтический круг. На примере температуры:

- Что такое температура?
- Что считается измерением температуры?

Речь, конечно, не идет про то, что температура не существует, пока ее не измеряют. Речь идет про то, что такое температура. С моей точки зрения такое рассмотрение в особенности подходит к классической термодинамике; этот путь в дальнейшем поможет лучше понять, что такое энтропия.

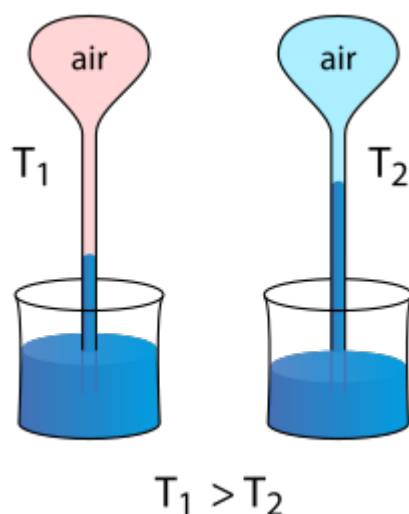
Начнем с небольшого исторического обзора. Кожа человека содержит терморепцепторы, что позволяет ему распознать холод и тепло и этого было достаточно для большей части истории человечества. После появления технологий, связанных с высокими температурами (изготовление качественной стали или стекла), необходимый температурный режим выбирался посредством зрения. Это умение на протяжении веков передавалось от мастера к подмастерью.

Интересно отметить, что температура и темперамент имеют общее происхождение от латинского слова смешивать. В теории темперамента Галена в основы поведения людей были заложены категории горячий-холодный и сухой-влажный, а правильный темперамент достигался надлежащей смесью этих начал.

Филон Византийский (3 век до н. э.) сконструировал специальный прибор для доказательства, что объем воздуха зависит от температуры; от стеклянного шара с воздухом отходила трубка, заканчивающаяся в соседнем сосуде с водой. Изменение температуры воздуха в шаре приводило либо к выводу воздуха через трубку в случае повышения температуры, либо к втягивания воды при понижении температуры. Герон Александрийский (1 век н.э) широко использовал этот принцип в конструкциях многих устройств; расширение воздуха при нагревании использовалось для создания движения. Перевод книги Гермона *Пневматика* в 16 веке на итальянский и латынь дали толчок к созданию первого термометра, который по конструкции был похож на устройство Филона.

Точно нельзя сказать, кому принадлежит приоритет создания первого термометра, поскольку идея витала в воздухе. Многие соглашаются с

притязаниями Галилея, который в 1597 году описал эксперименты с прибором, аналогичным таковому у Филона - см. рисунок из [Вики](#) ниже:

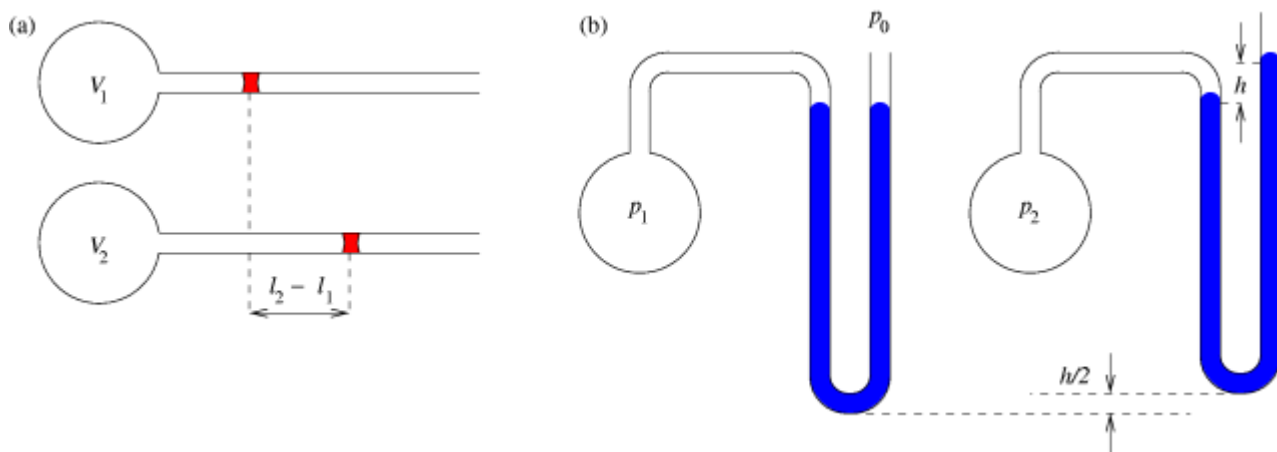


Изменение температуры ведет к изменению высоты столбика воды. Правда, следует отметить, что эксперименты Галилея носили качественный характер без введения температурной шкалы. Отто фон Герике, Санторио, Дреббель и др. внесли вклад в усовершенствование газового термометра, но затем работа в этом направлении остановилась. Пришло осознание, что газовый термометр одновременно является барометром; другими словами его показания зависят в том числе от давления. Отмечу, что в то время эксперименты с давлением воздуха только начинались и барометр как таковой еще не существовал.

В качестве рабочего тела стали использовать жидкость: спирт или ртуть. Один из первых термометров был изготовлен во Флорентийской академии (1641 г.), далее следует отметить работы Даленсе, Галлея, Гюйгенса, Гука, Ренальдини и др. Наибольшего успеха в технологии изготовления надежных термометров достигли Фаренгейт и Реомюр (1740 г.). Для калибровки термометров применялись разные реперные точки и также использовались разные шкалы. В конце концов остановились на температурах плавления льда и кипения воды со стоградусной шкалой (Цельсий, 1742 г.).

В то же время обнаружилась проблема с жидкостными термометрами - расширение жидкости происходило неравномерно. Делюк (1772 г.) сравнил спиртовой и ртутный термометры между собой и показал, что в середине интервала они показывают разные температуры. Расширение ртути было более равномерным и в качестве стандартного стали использовать ртутные термометры. Тем не менее, привязка температурной шкалы к определенному телу была проблематичной. Вопрос можно поставить таким образом: зависит ли коэффициент расширения ртути от температуры или нет.

Возвращение к газовому термометру началось еще в период разработки жидкостных термометров в 1702 году в работах Гийома Амонтона. Принцип работы газового термометра показан на рисунке из [Вики](#) ниже:



Слева показан принцип газового термометра постоянного давления, он по сути дела аналогичен прибору Галилея. Амонтон разработал газовый термометр постоянного объема - схема справа. Отличие заключается в том, что при изменении температуры подбирают количество жидкости для поддержания объема газа постоянным. Это в свою очередь позволяет измерять температуру по разнице высоты столбиков жидкости.

Амонтон далее изучал зависимость расширения воздуха от температуры. На основании измерений он предсказал существование абсолютного нуля на шкале температур, когда объем газа должен был бы достичь нуля. Но газовому термометру для достижения статуса надежного измерительного инструмента потребовалось длительное время. Были открыты и исследованы различные газы; было установлено, что поведение всех газов при низких давлениях описывается уравнением состояния идеального газа. Это предполагало, что в этом случае измерение температуры не зависит от рабочего тела. На этом пути также вернулась идея абсолютного нуля температур, выдвинутая Амонтоном. Отмечу, что поведение реальных газов несколько отличается от уравнения идеального газа и необходимо введение поправок.

В конечном итоге именно газовый термометр стал рассматриваться как наиболее точное устройство для измерения температуры и он стал использоваться для калибровки других термометров. В 1889 г. была принята первая международная практическая температурная шкала на основе водородного газового термометра постоянного объема с двумя реперными точками. Большую роль в принятии этого стандарта сыграли экспериментальные работы физика Пьера Шаппюи (Pierre Chappuis). В девятнадцатом веке появились другие методы измерения температуры - термопара, термосопротивление и пирометры, но для рассмотрения ниже остановимся на жидкостных и газовых термометрах.

Вначале рассмотрим общий вопрос. Он связан с тем, что нередко можно услышать о неизмеряемости энтропии. В этой связи полезно обсудить измеряемые величины на примере температуры, давления и объема (длины). Жидкостные и газовые термометры показывают температуру непосредственно.

С другой стороны, реально измеряется высота ртутного или спиртового столбика. Длина пересчитывается в температуру посредством шкалы, которая откалибрована на предположении об уравнивании состояния рабочего тела.

Следует ли сказать, что непосредственно измеряемой величиной является длина (объем), а температура на самом деле является косвенно измеряемой величиной? Ситуация однако сложнее, поскольку нельзя забывать про тепловое расширение твердых тел; оно мало, но не равно нулю. Например, при разработке стандарта метра в 1875 году было необходимо определить тепловое расширение выбранных стандартов длины на основе сплавов платины с иридием. Каждому национальному прототипу метра прилагались два ртутных проградуированных термометра для внесения соответствующих поправок на изменение температуры.

Таким образом, строго говоря измерение всех трех величин на уровне рассмотренных технологий зависит друг от друга и это нельзя забывать. Если при измерении длины горячего тела линейка нагревается, то необходимо ввести соответствующие поправки. Так устроена настоящая метрология - поправка поправку подгоняет. С другой стороны, наличие измерительных инструментов, которые показывают физическую величину, относящуюся к состоянию тела, позволяет говорить о непосредственном измерении этой величины. Возвращаясь к энтропии следует сказать, что непосредственное измерение энтропии в таком духе невозможно, что однако не мешает в конечном итоге получать численные значения энтропии тела.

Теперь вернемся в вопросам ван Фраассена. Он рассматривает их при обсуждении проблемы координации (термин Эрнста Маха) - каким образом величина из математического уравнения сопоставляется с таковой в реальном мире. В нашем случае следует сказать, что для тела существует определенное уравнение состояния:

$$f(p, t, V) = 0 \text{ или } V(p, t) \text{ или } p(t, V) \text{ или } t(p, V)$$

где  $p$  - давление,  $t$  - практическая температура,  $V$  - объем. Каким образом мы сопоставляем буквы из этого уравнения с состоянием тела? Объем и давление оставим на интуитивном уровне, когда объем связывается с измерением линейкой и геометрией, а давление с силой. Рассмотрим этот вопрос на примере температуры. При этом вопрос не стоит в выборе той или иной шкалы, поскольку произвольность численных значений, связанных с выбором масштаба измерений исключить нельзя. Вопрос связан с тем, что мы называем температурой в реальном мире.

Два вопроса 'Что такое температура?' и 'Что считается измерением температуры?' оказываются сильно переплетены между собой. Их отделение друг от друга возможно в случае сложившейся теории, которая позволяет найти в мире физические корреляты температуры и таким образом понять, что считается измерением температуры.

В классической термодинамике для этого используется нулевой закон термодинамики, который вводит в рассмотрение существование практической температуры. Наименование нулевой связано с тем, что его сформулировали после первого и второго законов термодинамики. Ученые обратили внимание, что для начального обсуждения и построения термодинамики требуется понятие температуры, но таковое в механике отсутствует.

Возьму такую формулировку. Существует функция состояния температура, которая при достижении равновесного состояния между двумя телами принимает одно и то же значение для обоих тел. Температура также является транзитивным свойством. Сказанное означает, что при контакте между термометром и телом через некоторое время температура термометра и тела становятся равными. Транзитивность означает, что если термометр показывает одно и то же значение при измерении температуры двух разных тел, то из этого следует, что температуры тел равны между собой.

Формальное утверждение выше вполне достаточно для построения практической шкалы температур. Возможное возражение может быть связано с тем, что в нем не сказано, что такое температура. В этом состоит как сила, так и слабость классической термодинамики. Преимущество заключается в том, что нам не требуется вводить дополнительные сущности, нулевого закона термодинамики вполне достаточно для построения физического коррелята температуры и тем самым размыкания герменевтического круга с двумя вопросами выше. Недостаток связан с присущим человеку желанием познать суть вещей.

Обычно в этом месте сразу же переходят к молекулярно-кинетической теории, где дается интерпретация температуры в духе средней скорости движения молекул. Я намеренно не буду переходить на этот уровень по ряду причин. Классическая термодинамика является замкнутой теорией и в этом смысле она не зависит от молекулярно-кинетической теории. Более того, знакомство с энтропией на уровне статистической термодинамике без знания классической термодинамики является по-моему основной причиной непонимания того, что такое энтропия. Точно также рассмотрение вопроса о сводимости классической термодинамике к статистической механике требует хорошего знания классической термодинамики.

В дополнение к нулевому закону термодинамики нам требуется утверждение о существовании уравнения состояния для тела с постоянной массой, то есть о связи температуры, давления и объема между собой. Для создания температурной шкалы нам требуется представление о конкретном уравнении состояния. Уравнение состояния идеального газа дает намек на существование универсальной шкалы температур с абсолютным нулем, но пока это остается на уровне предположений. Отмечу, что дальнейшее рассмотрение в классической термодинамике позволяет ввести термодинамическую шкалу температур.

Дополнительно требуется знание о постоянстве температур фазовых переходов. Строго говоря, температура плавления льда и кипения воды зависят от давления и это также необходимо учитывать при проведении измерений. Этот вопрос также решается в рамках классической термодинамики.

Сказанного выше вполне достаточно для понимания истории термометрии с точки зрения настоящего. Можно сказать, что измерялось в том или ином термометре и какие поправки требовалось бы ввести для получения современной практической температуры. Существование сложившейся теории позволяет увидеть физический коррелят температуры и дать правильную интерпретацию проводимых по ходу истории экспериментов, связанных с температурой.

Можно ли разрешить герменевтический круг по ходу истории, то есть, глядя на проводимые эксперименты глазами современников? Например, Смородинский замечает:

'История о том, как научились измерять температуру, интересна и необычна. Термометры были придуманы за много лет до того, как люди поняли, что именно они измеряют.'

Это правильное утверждение, но несмотря на это есть все основания для положительного ответа на заданный вопрос, поскольку в конечном итоге теории были созданы по ходу исторического развития.

Я не нашел хорошего описания размышлений ученых тех времен над увиденным при использовании ртутных и газовых термометров, в особенности в 17-ом и 18-ом веке. С другой стороны, это увело бы нас слишком далеко в сторону. Самое важное заключалось в том, что не было понимания разницы между температурой и теплотой; эта разница сформировалась как раз в ходе становления термометра как инструмента измерения. Постепенно стало понятно, что термометр измеряет именно температуру, а теплота представляет собой другую физическую величину. Это вопрос будет рассмотрен отдельно.

Ван Фраассен отмечает, что в ходе исторического развития герменевтический круг разрывается, если в ходе проведения и обсуждения результатов экспериментов в конечном итоге удастся достичь появления стабильной теории. Проводимые эксперименты приводят к первоначальной интерпретации (например, термометр измеряет теплоту), которая далее рушится при проведении и обсуждении последующих экспериментов. В то же время ученые при проведении экспериментов понимают сделанное с практической стороны дела, что в свою очередь дает возможность рационального обсуждения происходящего. В духе Бруно Латура можно сказать, что конструируемые факты (термометр измеряет теплоту) оказывались неустойчивыми и требовалась их модификация до достижения устойчивости (термометр измеряет температуру).

Важно отметить, что тепловое расширение твердых тел мало и можно было пренебречь изменением корпуса термометра при повышении температуры. Влияние давления на объем жидкости также невелико - им можно пренебречь в интервале изменения атмосферного давления. Таким образом, использование жидкостных термометров приводило к стабильным результатам. Зависимостью воздуха и газов от давления пренебречь было уже нельзя, но параллельно появились барометры, которые позволили изучить уравнение состояния газов. По мере увеличения точности измерений можно было включить в рассмотрение поправки, связанные с расширением твердых и жидких тел, в том числе с влиянием давления и неидеальности реальных газов.

### **Информация**

Я. А. Смородинский. *Температура*, 2-е изд., 1987.

Т. Куинн, *Температура*, 1985.

T. J. Quinn, *Temperature*, 1983.

Bas C. van Fraassen, [\*Scientific Representation: Paradoxes of Perspective, Part II: Windows, Engines, and Measurement\*](#), 2008.

### **Обсуждение**

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/337645.html>



## Уравнение состояние идеального газа

Рассмотрена история становления уравнения состояния идеального газа. Уравнения приведены с использованием шкалы Цельсия - это соответствует виду уравнений, используемых в ходе истории.

В классической термодинамике важную роль играет уравнение состояния идеального газа. Рассмотрим подробнее как оно выглядит. Важно отметить, что термодинамику невозможно понять без использования математики. Мы остановились на создании практической шкалы температур. Ниже  $t$  будет обозначать температуру по Цельсию,  $p$  будет давлением, а  $V$  объемом газа; предполагается, что масса газа не меняется.

В 17-ом веке Роберт Бойль проводил опыты по расширению и сжатию воздуха при постоянной температуре. Интересно отметить, что первым заметил обратную пропорциональную зависимость между значениями давления и объема в журнале наблюдений ученик Бойля. Но эта зависимость получила название закона Бойля-Мариотта в честь Бойля и французского физика Мариотта, который параллельно исследовал этот эффект. Далее было показано, что это соотношение выполняется для всех газов.

$$pV = \text{const}(t) \quad (1)$$

Уравнение выше показывает обычную форму записи этого закона - произведение давления и объема газа остается постоянным при постоянной температуре, а соответствующая константа является функцией температуры. Зависимость объема газа от температуры при постоянной давлении получила название закона Гей-Люссака:

$$V = V_0(1 + \alpha t) \quad (2)$$

где  $V_0$  означает объем газа при нуле Цельсия ( $t = 0^\circ\text{C}$ ),  $\alpha$  - это коэффициент объемного расширения. Аналогичная зависимость существует для изменения давления при постоянном объеме:

$$p = p_0(1 + \alpha t) \quad (3)$$

где  $p_0$  - это давление при нуле Цельсия,  $\alpha$  - это относительный коэффициент давления; важно отметить, что численное значение  $\alpha$  совпадает с таковым в уравнении (2), именно поэтому использован один и тот же символ.

Еще Гийом Амонтон получил зависимость в виде уравнения (3), при этом значение  $\alpha$  было сравнимо с таковым у Гей-Люссака. Однако многочисленные последующие эксперименты с термическим расширением газов показали значительный разброс в значении  $\alpha$ , разница достигала несколько раз. Гей-Люссак обнаружил, что этот разброс связан с остатками воды в приборах и если предпринять специальные меры по высушиванию сосудов, то значения  $\alpha$  будут достаточно близки друг к другу для различных газов. В заключение следует отметить вклад в изучение теплового расширения газов Алессандро Вольта,

Жака Шарля и Дальтона.

Для объединения уравнений (1)-(3) вместе нам потребуется преобразование. Вынесем в уравнении (2) коэффициент термического расширения за скобки и введем  $a$  для обозначения обратной величины:

$$V = V_0 \alpha \left( \frac{1}{\alpha} + t \right) = V_0 \alpha (a + t) = V_0 \alpha (273.15 + t) \quad (4)$$

Обратите внимание, что  $a$  имеет размерность температуры и его современное значение показано в последней части уравнения:  $a = 273.15^\circ\text{C}$ . Уравнение (4) в более явном виде предполагает существование абсолютного нуля температур (на это первым обратил внимание Амонтон) - если температуру газа снизить до значения  $t = -a$ , то объем газа станет равным нулю.

В любом случае теперь можно преобразовать уравнение (4) к виду, напоминающему уравнение (1):

$$\frac{V}{a+t} = \text{const}(p) \quad (5)$$

Отношение объема к тому, что далее будет называться абсолютной температурой, является постоянным при постоянном давлении, а соответствующая константа является функцией давления. Аналогичное выражение получается для уравнения (3):

$$\frac{p}{a+t} = \text{const}(V) \quad (6)$$

Анализ уравнений (1), (5) и (6) приводит к следующему шагу - к объединению этих уравнений в форме ниже:

$$\frac{pV}{a+t} = \text{const} = \frac{p_0 V_0}{a+t_0} \quad (7)$$

Теперь константа становится настоящей константой, она не зависит ни от температуры, ни от давления, ни от объема. Ее можно определить измерив давление и объем при определенной температуре.

Фиксирование любой из величин в уравнении (7) дает нам исходные зависимости, выраженные уравнениями (1), (5) и (6). Уравнение (7) первым получил Сади Карно - оно потребовалось ему при анализе цикла Карно. Однако широкую известность уравнение (7) получило после работ Бенуа Клайперона, поэтому оно носит его имя.

Переведем уравнение (7) в более привычный вид и одновременно включим в рассмотрение массу газа. Важно отметить, что давление и температура не зависят от массы газа; поэтому они называются интенсивными переменными. От массы зависит только объем газа; объем при заданных условиях прямо пропорционален массе. Объем называется экстенсивной переменной.

$$pV = m R_i (a+t) \quad (8)$$

В уравнении (8) константа из уравнения (7) пропорциональна массе, а константа, относящаяся к единице веса газа, обозначена как  $R_i$ . Это подчеркивает зависимость константы от вида газа, она разная для разных газов: кислорода, азота, водорода и т.д.

Заключительный шаг был сделан Менделеевым и поэтому последнее уравнение носит имя Менделеева-Клайперона (в статье Кисилевой также упоминаются другие имена в этом отношении). Дмитрий Иванович организовал научный проект по изучению уравнения состояния газов, который можно считать приходом в Россию "большой науки". На исследование Менделеев получил деньги от Российского технического общества и в проекте было задействовано девять человек.

Менделеев обосновывал важность проекта военными нуждами, но на самом деле его интерес был связан с ожиданиями обнаружить эфир. Менделеев считал, что эфир должен быть включен в таблицу Менделеева как самый первый элемент. Эфир обнаружить не удалось, но появились важные новые экспериментальные результаты. В том числе Менделеев придал уравнению (8) заключительный вид:

$$pV = \frac{m}{M} R(a+t) = nR(a+t) = nRT \quad (9)$$

где вместо массы использовано число молей ( $M$  - молярная масса). В этом случае газовая постоянная становится универсальной для всех газов. Заключительная часть уравнения вводит абсолютную температуру  $T$ , это напрашивается само собой из вида уравнение. Но мы отложим рассмотрение абсолютной температуры до рассмотрения цикла Карно, когда термодинамическая температура будет введена формальным образом.

Важно отметить, что Менделеев опирался на наблюдения Амедео Авогадро, что один моль любого газа при одинаковых температуре и давлении занимает одинаковый объем. Также уравнение состояния идеального газа в такой форме дала толчок к развитию молекулярно-кинетической теории, ведь еще Авогадро объяснял свои наблюдения именно одинаковым количеством молекул.

В заключение важно сказать, что рассмотренные уравнения относятся к идеальному объекту. Рассказанная история является примером того, что ограниченная точность измерений позволила на основе экспериментов сформулировать уравнение состояния идеального газа. Поведение реальных газов несколько отличается от идеального газа и про это нельзя забывать. Тем не менее, идеальный газ играет исключительную роль в классической термодинамике. Поведение любого газа стремится к уравнению (9) при низких давлениях - чем ниже давление, тем менее становится отличие в поведении реального газа по сравнению с уравнением (9).

## **Информация**

Ф. Розенбергер, *История физики*, часть вторая, *История физики в Новое время*, 1933.

Ф. Розенбергер, *История физики*, часть третья, *История физики за последнее (XIX) столетие*, выпуск I, 1935.

Киселева, М. Н. *К истории открытия уравнения состояния идеального газа*. В кн. *Менделеевский сборник*, с. 85 — 97, 1999.

Michael D. Gordin, *[A well ordered thing. Dmitrii Mendeleev and the shadow of the Periodic table](#)*, Revised Edition, 2018. First Edition 2004.

## **Обсуждение**

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/338288.html>

## Теплота и калориметрия

История отделения понятия теплоты от понятия температуры. Правило Рихмана, скрытая теплота Блэка, теплоемкости тел. Калориметрия, термохимия и закон Гесса. Обсуждение результатов.

Введение в научную практику термометра не прояснило сразу же разницу между температурой и теплотой. Так, многие ученые характеризовали показания термометра как градусы теплоты. Путь к пониманию проложили опыты Георга Рихмана по смешению горячей и холодной воды, результаты которых были опубликованы в 1750 году. Полученное правило Рихмана соответствует нашим представлениям в рамках точности измерений:

$$t = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2}$$

где  $m_1$  и  $m_2$  обозначают массы смешиваемых частей воды, а  $t_1$  и  $t_2$  — их начальные температуры. Следует отметить участие Михайло Васильевича, а также что подобные эксперименты до Рихмана в Санкт-Петербургской академии проводил Георг Крафт. У последнего, по всей видимости, были проблемы с теплоизоляцией — его уравнение для конечной температуры смеси было неправильным.

Правда, сам Рихман не смог сформулировать разницу между температурой и теплотой. Это произошло при проведении последующих опытов и обсуждений результатов во второй половине 18-ого века. Обычно в связи с этим приводят имена Джозефа Блэка и Иоганна Вильке, но были и другие участники проведения и обсуждения подобных экспериментов.

Было показано, что правило Рихмана не работает при смешении горячей воды и холодной ртути, а также при смешении теплой воды и льда. Начнем с последнего, поскольку этот эффект более наглядно показывает, что выделение / поглощение теплоты может происходить при постоянной температуре. Эффект постоянства температуры при плавлении льда был замечен до Блэка, но именно он ввел в ход понятие скрытой теплоты, под этим понималась теплота фазового перехода. Далее было установлено, что скрытая теплота связана со всеми известными в то время фазовыми переходами.

Следующий шаг был связан с введением понятия теплоемкости тела. Разным жидкостям при смешении до достижения теплового равновесия требовалось разное количество тепла. Использование теплоемкостей позволило обобщить правило Рихтера на смешение любых тел:

$$t = \frac{m_1 C_1 t_1 + m_2 C_2 t_2}{m_1 C_1 + m_2 C_2}$$

где дополнительно введены удельные теплоемкости  $C_1$  и  $C_2$ . В случае смешения воды они одинаковы и в этом случае получается правило Рихмана. В случае смешения ртути и воды они разные и без их использования невозможно описать

наблюдаемые результаты.

Следует отметить, что теплота зависит от массы. В этом ее важное отличие от температуры, которая от массы не зависит. В термодинамике температуру поэтому относят к интенсивным величинам, а теплоту к экстенсивным. Важно не забывать это отличие.

Для практического использования уравнения выше была введена единица теплоты. Одна калория определялась как теплота, необходимая для нагревания одного грамма воды на один градус по Цельсию; таким образом удельная теплоемкость воды получалась равной единице. На самом деле теплоемкость является функцией температуры и поэтому требуется сказать при какой температуре происходит повышение температуры воды на один градус. Этот эффект пока будет проигнорирован, поскольку в те времена точность измерений была не такой высокой.

Уравнение выше служило основой для калориметрии смешения. Принятая теплоемкость воды давала возможность для определения теплоемкостей других тел. Также это позволило экспериментально измерить скрытые теплоты. Далее Антуан Лавуазье и Пьер-Симон Лаплас предложили новую конструкцию калориметра в 1780 году (ледяной калориметр). Кстати, термин калориметрия был введен Лавуазье. Рассмотрим рисунок ниже из [Вики](#):



Калориметр состоял из внутреннего сосуда из проволочной сетки, который содержал изучаемое тело; например, вещество при какой-то температуре. Внутренний сосуд помещался в камеру, в которой находился толченый лед. В ходе достижения теплового равновесия лед плавился и стекал вниз — по массе расплавившегося льда можно было определить количество теплоты,

потребовавшееся для достижения теплового равновесия при температуре льда изучаемым телом. Ледяной калориметр разных конструкций активно использовался для измерения теплоты в 19-ом веке.

Ледяной калориметр использовался в том числе для определения теплоты, выделяющейся при протекании химических реакций; в первую очередь реакций сгорания. Эти исследования показали, что теплота реакции не сводится к теплоемкостям участвующих в реакции веществ. Более детальные исследования, проведенные на берегах Невы Германом Гессом, показали следующее (закон Гесса):

‘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.’

Другими словами, теплота реакции зависит только от начального и конечного состояния реагирующих веществ; при проведении реакции в несколько стадий суммарная теплота является суммой теплот промежуточных стадий.

Изучение теплоемкостей, скрытых теплот и термохимические исследования путем калориметрии оказалось неплохим путем к размышлениям о теплоте. Проводимые опыты дают наглядное представление о теплоте — теплота переходит от горячего тела к холодному до достижения теплового равновесия; количество отданной теплоты горячим телом равно количеству теплоты, принятым холодным телом. Тем не менее, формирование правильного понятия теплоты таким путем оказалось невозможным.

Ученые того времени хотели получить представление о строении материи и выдвигались самые разные теории теплоты. Я не буду описывать эти представления, поскольку построение классической термодинамики имеет свою внутреннюю логику и важно ее проследить. Обсуждение природы теплоты, например, на уровне молекулярно-кинетической теории, никак не помогает пониманию этой логики, а скорее даже мешает. Подобные представления заслоняют логику классической термодинамики желанием создать яркую и четкую картину структуры материи.

Напомню, что вопрос о температуре в классической термодинамике был разрешен введением представления о функции состояния, которая принимает одинаковое значение для тел в тепловом равновесии и которая обладает транзитивными свойствами. Нам требуется подобная минималистская концепция теплоты, которая будет сопоставима с результатами калориметрии, представленными выше.

Представленные результаты экспериментов предполагают, что теплота является экстенсивной функцией состояния вещества. В качестве первого приближения можно представить себе тепловую энергию. Тогда можно было бы сказать, что

при изменении состояния вещества (охлаждение, нагревание, химическая реакция) выделение или поглощение теплоты равно изменению тепловой энергии. Вывод многих ученых того времени был похож на это заключение, только это выражалось другим языком, связанным с натурфилософскими представлениями об устройстве мира. Запишем это предположение в таком виде:

$$\Delta Q = Q_2 - Q_1$$

Есть два состояния, каждое из них обладает теплотой — количество теплоты в ходе процесса равно разности теплот, связанных с двумя состояниями. Дальнейшие опыты доказали ошибочность такого представления — теплота не является функцией состояния и результаты калориметрических опытов нельзя представить в таком виде. Если вы встретите подобное выражение в современных учебниках и научных статьях, то следует знать, что это ошибка.

Для понимания этого обстоятельства потребуется рассмотрение других процессов, связанных с теплотой. Пока, забегаю вперед, только отмечу, что особенностью представленных калориметрических опытов являются процессы при (почти) постоянном атмосферном давлении. В этих условиях выделяемая / поглощаемая теплота действительно равна изменению функции состояния, но эта функция состояния является энтальпией. Правильное уравнение для калориметрии будет выглядеть таким образом:

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1$$

где  $Q_p$  обозначает количество теплоты в процессе при постоянном давлении. Появление правильного уравнения заняло определенное время в истории науки; в этом смысле калориметрические опыты не привели к созданию теории теплоты. Пока остановимся на герменевтическом круге: в опытах выше калориметр измеряет теплоту, а теплота — это то, что измеряется калориметром.

### **Информация**

П. С. Кудрявцев, *История физики*, т. 1, *От древности до Менделеева*, 1956.

И. Р. Кричевский, *Понятие и основы термодинамики*, 1970, Глава III, *Теплота*.

Ю. И. Соловьев, *Очерки по истории физической химии*, 1964, Глава III, *Термохимия*.

### **Обсуждение**

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/339161.html>



## Хасок Чанг: Изобретение температуры

Четыре эпизода из истории термометрии - температура кипения воды, поиск правильной шкалы, выход за границы ртутного термометра, поиск теории. Анализ книги в рамках проблемы координации ван Фраассера.

06.10.2024 Я посмотрел эксперименты Рихмана. Он просто использовал ртутный термометр без обсуждения; можно сказать, что ему повезло. Остался открытым вопрос, знал ли Делюк об экспериментах Рихмана.

Книга Хасока Чанга *‘Изобретение температуры: Измерение и научный прогресс’* состоит из двух параллельных потоков. Первый — это собственно история науки, состоящая из четырех эпизодов истории развития термометрии, а второй — это философская рефлексия по поводу происшедших событий. Книга завершается обсуждением взаимоотношений между наукой, историей науки и философией науки. Чанг предлагает совместить историю и философию науки под названием дополняющая наука (*complementary science*) и он обсуждает преимущества такого шага. Отмечу, что идея дополняющей науки в целом мне понравилась.

Для меня наиболее интересной была историческая часть. Философская рефлексия Чанга связана с ‘проблемой координации’ [Баса ван Фраассена](#) — каким образом можно связать математический символ в том или ином уравнении физики и природный феномен. Рассмотрение Чанга является хорошим примером того, что ван Фраассен назвал герменевтическим кругом — тесная связь двух вопросов друг с другом: ‘Что такое температура’ и ‘Что считается измерением температуры?’ В книге Чанга обсуждается связь абстрактных научных концепций и практики и считается, что круг, образованных этими двумя вопросами не является порочным.

Следует отметить, что книга ван Фраассена с рассмотрением проблемы координации появилась позже книги Чанга; при этом книга ван Фраассена посвящена философии науки, а не история термометрии. Поэтому это хороший случай расширить мои предыдущие заметки по истории термометрии и калориметрии. Ниже я кратко опишу информацию по истории науки из книги Чанга, а затем разбор материала при использовании формулировок ван Фраассена.

### Постоянна ли температура кипения воды?

В первой главе книги *‘Сохранение реперных точек фиксированными’* рассказывается про выбор реперных точек при построении температурной шкалы, а основное внимание уделено температуре кипения воды. В предыдущей заметке я указал, что температура кипения воды зависит от давления, но была еще одна серьезная проблема, про которую Чанг увлекательно рассказывает. Даже при фиксированном давлении температура кипения воды несколько меняется в зависимости от того, как проводится

процесс кипения воды — проблема связана с перегревом воды.

Я упомяну только два события. В 1772 году вышла книга Жана Андре Делюка (Jean André Deluc, также de Luc) '*Исследование атмосферных изменений*'. Для этого раздела важны работы Делюка, связанные с перегревом воды. Делюк хотел установить истинную температуру кипения и он приложил специальные усилия по очистке воды от воздуха. Неожиданно это привело к сильному перегреву воду перед началом кипения. В 1776 году Королевское общество создало комитет под руководством Генри Кавендиша (Делюк также входил в комитет) по поводу реперных точек термометра. Были выработаны рекомендации по достижению воспроизводимой температуры кипения воды.

Я бы добавил к философскому анализу Чанга следующее. При протекании процесса важно отличать кинетику процесса от изучения собственно равновесного состояния. При калибровке термометров важны рекомендации по скорейшему достижению равновесного состояния. В то же время исследование перегрева воды, переохладения пара и воды принадлежат кинетике. Достижение понимания отличия одно от другого потребовало нетривиальных усилий в ходе исторического развития, но далее эти исследования стали частями разных дисциплин.

### **Поиск «настоящей» температурной шкалы**

Вторая глава '*Спирт, воздух и ртуть*' посвящена зависимости температурной шкалы термометра от используемого рабочего тела. Использование реперных точек дает возможность поместить нуль и сто градусов на шкалу термометра. Следующий естественный шаг — разбиение шкалы на сто равных отрезков — оказался проблематичным, поскольку коэффициенты теплового расширения являются функцией температуры.

В главе рассказывается про эксперименты Делюка по смешению воды при нуле и ста градусах для калибровки шкалы термометра. Согласно ожиданиям температура после смешения должна быть связана с использованными объемами. Так, смешение одинаковых объемов должно было бы привести к температуре 50°C. Делюк показал, что ртутный термометр в отличие от спиртового в этом случае дает ожидаемые результаты и поэтому следует использовать именно ртутный термометр.

Ранее я описывал в другом контексте подобные эксперименты, которые проводил Рихман. В книгах по истории физики говорилось, что они послужили начальной точкой для возникновения калориметрии и что в них температурная шкала не подвергалась сомнению. В книге Чанга эксперименты Рихмана не упоминались, хотя по времени они были выполнены до опытов Делюка. Было бы интересно найти более подробное описание размышлений Рихмана при проведении опытов по смешению холодной и горячей воды.

Эксперименты с газами показывали, что у газов можно считать коэффициент

теплового расширения постоянным. В то же время отсутствовали теоретические основания увиденному. Лаплас предложил свое объяснение на основе атомной гипотезы. Однако объяснение Лапласа было сопряжено со столь многими спекулятивными предположениями о свойствах молекул газа, что оно не вызвало энтузиазма у других ученых.

Физик Анри Виктор Реньо хотел избежать спекуляций о природе теплоты и он ограничился собственно метрологическими исследованиями, связанными с измерениями температуры. Основным принципом Реньо стало требование воспроизводимости. Реньо доказал преимущество газовых термометров постоянного объема перед ртутными термометрами. В то же время он показал, что поведение газов несколько отличается от уравнения состояния идеального газа. Поэтому вопрос выбора газа для газового термометра остался открытым.

### **Как измерить ртутным термометром температуру замерзания ртути?**

В главе *‘Выход за рамки’* интересно рассказывается о двух эпизодах в истории термометра. Вначале идет речь о путешествии в Сибирь в 1733 году Иоганна Георга Гмелина. В сибирские холода ртуть в термометре замерзла; Гмелин же был уверен, что ртуть не замерзает, поэтому у него сибирские холода получили слишком низкое значение температуры. Это в свою очередь вызвало ряд исследований по поиску температуры замерзания ртути.

Второй эпизод связан с высокими температурами в печах, которые нужно было контролировать. Изготовитель керамики Джозая Уэджвуд (Josiah Wedgwood) предложил прибор для измерения температуры в печи, основанный на сжатии глины при нагревании (процесс спекания). Однако шкала температур, предложенная Уэджвудом, оказалась неправильной — слишком высокие температуры. Это вызвало разработку других методов для измерения высоких температур.

### **Теория, измерения и абсолютная температура**

Четвертая глава книги Чанга связана с обзором представлений о температуре и теплоте. Обсуждение начинается со шкалы температур Цельсия. Как оказалось, Цельсий приписал нуль градусов температуре кипения воды и сто градусов температуре плавления льда. Привычные нам перевернутые значения появились после Цельсия. Чанг предполагает, что такое решение Цельсия было связано с представлениями о градусах холода, а не о градусах тепла.

Другими словами, первоначальные представления были связаны с существованием двух разных качеств, холода и тепла, а температура предположительно показывала степень смешения этих качеств. По ходу времени стало понятно, что можно говорить либо о градусах теплоты, либо о градусах тепла, но термометрия не позволяет различить эти представления. Следующий шаг заключался в отождествлении холода с отсутствием теплоты (18-ый век).

Таким образом, температура стала представляться мерой теплоты. В книге

представлены разные теории в духе теплорода (калорические теории температуры). Уильям Ирвин (William Irwin, последователь Джозефа Блэка) считал, что полную теплоту в теле можно установить при умножении температура на теплоемкость тела; проблема на этом пути заключалась в скрытых теплотах (теплотах фазовых превращений). В теории теплорода Лавуазье столь простая связь между теплотой и температурой отвергалась, просто предполагалось сохранение теплоты. В современной формулировке можно сказать, что у Лавуазье теплота считалась функцией состояния.

С другой стороны, были динамические теории теплоты, которые сильно отличались от представлений молекулярно-кинетической теории второй половины 19-ого века. В книге кратко рассматриваются взгляды графа Румфорда, Гемфри Дэви, Даниила Бернулли, Джона Херапата (John Herapat) и Джона Уотерсона (John Waterson). Среди ученых внутри этого лагеря не было согласия между собой, более того, практические следствия для термометрии как таковой также не просматривались.

Ситуация менялась после появления цикла Карно и положения о независимости максимального коэффициента полезного действия тепловой машины от рабочего тела. В книге описаны идеи Уильяма Томсона (лорда Кельвина) о введении на этой основе абсолютной температурной шкалы. Изначально цикл Карно был связан с теорией теплорода и первая попытка Томсона была сделана в этих рамках. Обсуждение экспериментов Джоуля привело Томсона к отказу от теории теплорода и созданию привычной нам термодинамики.

### **Анализ книги Чанга**

Решение проблемы координации по ван Фраассену состоит в наличии физического коррелята физической величины, который следует из сложившейся физической теории. Именно физический коррелят позволяет построить метрологические процедуры для измерения данной величины.

Чанг рассматривает историю науки глазами участников событий. В таком рассмотрении можно увидеть итеративный процесс построения необходимой теории для возникновения физического коррелята. В то же время Чанг пропускает то обстоятельство, что теория, необходимая для построения физического коррелята, может быть достаточно простой. Например, использование линейки для измерения длины опирается на предположение о неизменности метрики пространства — длина линейки не зависит от местонахождения линейки. Кстати, длина линейки оказывается зависящей от температуры и метрология требует введения соответствующих поправок; требуется только сказать, что температура не влияет на метрику пространства.

В истории термометрии до появления классической термодинамики физический коррелят температуры связан с использованием трех законов: аналог нулевого закона термодинамики о тепловом равновесии, уравнение состояния идеального

газа и понятие термического уравнения состояния в общем случае.

Температура и теплота были изначально связаны между собой, поэтому для разработки температурной шкалы потребовались усилия для отделения этих понятия друг от друга. Рассмотренные эпизоды из истории науки в книге Чанга во многом связаны именно с этим шагом. Использование термометра как инструмента связано с интуитивным представлением о тепловом равновесии; оно подразумевает, что два тела находящиеся в равновесии имеют одинаковую температуру, к этому надо добавить транзитивность температуры.

В явном виде такое утверждение о температуре я видел уже у Анри Пуанкаре и [Пьера Дюгема](#), хотя нулевой закон термодинамики появился только в 20-ом веке. Тем не менее, должно быть понятно, что ученые, использующие термометр, опирались на это утверждение в неявном виде. Это само по себе дает отличие температуры от теплоты; есть мера теплоты и есть мера теплового равновесия. Следовало бы ожидать, что в той или иной форме подобные утверждения должны были бы присутствовать в обсуждениях теплоты и температуры. В таком виде утверждение о тепловом равновесии не дает возможности для построения температурной шкалы, но уже появляется база для физического коррелята температуры как меры теплового равновесия.

Эксперименты Делюка из второй главы — доказательство преимущества ртутного термометра по сравнению со спиртовым — еще раз указывают на связь теплоты и температуры. В предыдущих заметках это обстоятельство было мной проигнорировано. Следует проверить связь этих опытов с опытами Рихмана; также необходимо рассмотреть опыты Рихмана в этом свете. С другой стороны, обнаружение скрытых теплот и разных теплоемкостей тел привело к еще одному отличию между теплотой и температурой. Понимание отличия температуры от теплоты явилось критичным для последующего развития — термометр измеряет температуру, калориметр измеряет теплоту.

Важным этапом в развитии термометрии явилось понимание о существовании термического уравнения состояния. Это обстоятельство опять же кажется очевидным, но именно оно позволило отделить практическую температурную шкалу от связи с теплотой. Работы Реньо следует рассматривать именно с этой точки зрения. Он понял, что измерение температуры связано с коэффициентом теплового расширения тел; поэтому обсуждение природы теплоты мало влияет на метрологию термометрии.

Обсуждение Чангом высокотемпературной шкалы Уэджвуда следовало бы связать с понятием термического уравнения состояния и коэффициента теплового расширения. Использование разных температурных шкал в разных областях температуры приводит к странному поведению коэффициента теплового расширения веществ при переходе от одной шкалы к другой. По всей видимости именно это обстоятельство вызвало отказ ученых от шкалы Уэджвуда.

Уравнение состояния идеального газа играет особую роль в термометрии. Это интересный пример, когда недостаточная точность измерений привела к появлению уравнения состояния, которое предполагалось одинаковым для всех газов. Это обстоятельство уже приводило к идее температурной шкалы, не зависящей от рабочего тела термометра. Правда, более точные измерения (в книге Чанга опыты Реньо) показали отклонения в поведении реальных газов от уравнения состояния идеального газа. Решением в данном случае было введение практической шкалы температур: температура — это то, что измеряет термометр с выбранным рабочим телом. Самое главное в данном случае — это воспроизводимость результатов в разных лабораториях; с точки зрения метрологии этого требования было вполне достаточно.

Произвольность практической шкалы температур была ликвидирована в ходе появления классической термодинамики. Отношение температур оказалось связанным с отношением теплот в цикле Карно, что позволило ввести понятие термодинамической шкалы температур и абсолютную температуру. В данном случае было бы более разумно не ограничиваться рассмотрением работ Томсона, которые были важны с точки зрения идеи об абсолютной температуре; для практической термометрии использовать их было нельзя.

Последующее развитие термодинамики показало, что абсолютную температуру можно рассматривать как интегрирующий множитель, связывающий энтропию и теплоту. Также появилось более надежное рассмотрение о связи абсолютной термодинамической температуры и уравнением состояния идеального газа; можно отметить, что это рассмотрение не было связано с молекулярно-кинетической теорией. Задачей метрологии стал поиск методов введения соответствующих поправок при использовании реальных газов для построения шкалы температур, наиболее приближенной к термодинамической.

## **Информация**

Nasok Chang, *Inventing Temperature: Measurement and Scientific Progress*, 2004

## **Обсуждение**

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/341631.html>

### **12.02.2024 Превратности судьбы**

Антуан Лавуазье и граф Румфорд придерживались разных убеждений о природе теплоты, но их объединяла любовь к Марии Польз. Она вышла замуж за Лавуазье, а после его смерти стала женой Румфорда. Правда, ее второй брак не удался, характеры супругов не сошлись и они разошлись через четыре года. Как пишут, Румфорд по этому поводу в сердцах сказал, что Лавуазье повезло с гильотиной. Что в свою очередь неплохо передает черты его характера.

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/351755.html>

## От паровой машины Ньюкомена к модели идеальной тепловой машины

В качестве примера рассмотрен принцип работы паровой машины Ньюкомена. Приведены главные идеи Сади Карно, которые привели к созданию идеальной модели тепловой машины.

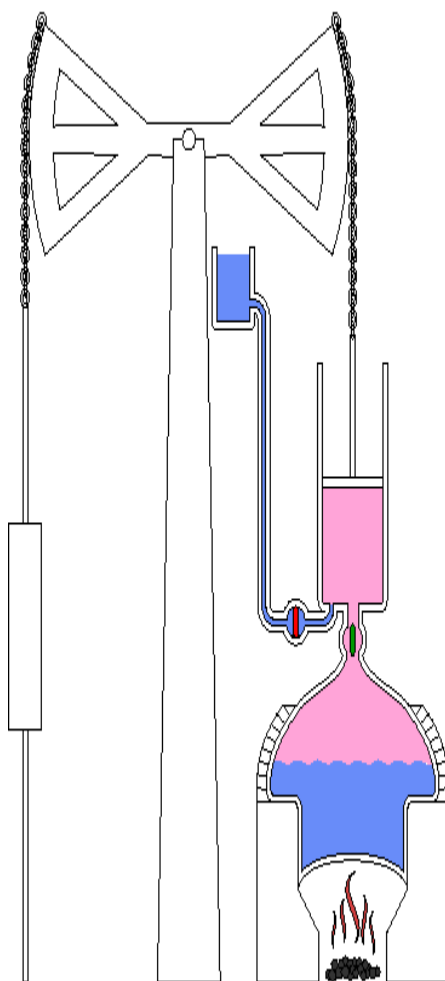
Начну с выразительной цитаты Сади Карно из его единственной работы 1824 года *‘Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу’*:

‘Железом и огнем, как известно, питаются и поддерживаются механические производства. В Англии, может быть, нет ни одного промышленного заведения, существование которого не было бы основано на употреблении этих двух агентов в их широком использовании. Отнять у Англии в настоящее время ее паровые машины — означало бы разом отнять у нее железо и уголь, отнять у нее все источники богатства, уничтожить все средства к процветанию, это означало бы уничтожить эту великую мощь. Уничтожение флота, который она считает своей главной опорой, было бы для нее менее гибельным.’

Именно стремление построить теорию паровой машины привело к созданию классической термодинамики; таким образом появление понятия энтропии неразрывно связана с историей паровых и тепловых машин. Хотя в работе паровых машин нельзя увидеть наглядное представление энтропии, полезно познакомиться с их устройством. Ниже я рассмотрю принцип простейшей паровой машины Ньюкомена, которая стала использоваться для откачки воды в угольных шахтах с 1712 года. Эта конструкция осталась без изменения до нового усовершенствованного дизайна паровой машины Джеймса Уатта (1780-ые годы).

Напомню, что понятия температуры и теплоты сформировались только во времена Уатта (кстати, единица мощности названа в его честь — Ватт). Можно утверждать, что формирование классической термодинамики явилось следствием развития технологий, которые разрабатывались благодаря интуиции и смекалке инженеров. Обратное воздействие термодинамики как сложившейся науки на технологии начинается лишь с последней четверти 19-ого века.

В [Вики](#) есть анимация работы паровой машины Ньюкомена — давайте ее рассмотрим.



Слева расположен водяной насос, который не показан. Справа внизу расположен котел с водой, которая греется при сгорании угля; над водой образуется пар. У машины есть два хода — вверх и вниз. При ходе вверх перемещение идет за счет веса груза слева, пар при этом просто всасывается в цилиндр. При достижении наивысшего положения поршня в цилиндре клапан, соединяющий цилиндр с котлом, закрывается; в то же время открывается другой клапан, соединяющий цилиндр с холодной водой, расположенной в центре сверху. Вода впрыскивается в цилиндр и охлаждает пар. Пар быстро сжимается и поэтому давление атмосферного воздуха вталкивает поршень вниз; груз слева снова поднимается и все повторяется сначала.

В ходе работы машины можно выделить процессы, в списке которых ниже в скобках указывается на отсутствие необходимых понятий и теорий в те времена:

- Сгорание угля (понятие энергетика химических реакций не существовало, при этом в ходу была теория флогистона);
- Испарение/кипение воды и конденсация пара (теории фазовых превращений не существовало);



- Пар выступал в качестве рабочего тела (свойства пара не были изучены);
- Нагревание и охлаждение цилиндра и котла (понятия теплоты, температуры, теплопроводности и теплоемкости находились лишь в становлении);
- Механические нагрузки, возникающие при охлаждении пара — внутри цилиндра образовывался вакуум (теории сопротивления материалов не существовало);
- Сопоставление количества сожженного угля с массой поднятой воды (понятия работа и энергия еще не сформировались, закон сохранения энергии отсутствовал).

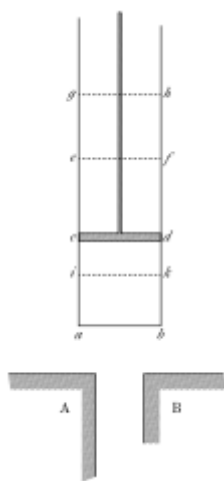
В этой связи не должно удивлять, что при обсуждении за и против теории теплорода факт работы паровых машин не рассматривался — в работе машины участвовало слишком много взаимосвязанных процессов. Сами инженеры скорее всего о природе теплоты не задумывались.

Джеймс Уатт обратил внимание, что в машине Ньюкомена за каждый ход цилиндр нагревается и охлаждается и что эффективность работы можно улучшить, если удастся держать цилиндр все время нагретым. Поэтому Уатт добавил конденсатор пара как отдельный конструкционный элемент. Далее Уатт сконструировал машину двойного действия, когда пар совершал полезную работу в обе стороны движения цилиндра. Это в свою очередь дало возможность перевести поступательное движение поршня в круговое. Отмечу, что Иван Иванович Ползунов предложил похожие усовершенствования машины Ньюкомена в 1765 году раньше Уатта, но климат средней полосы не способствовал предпринимательской жилке.

История паровых и тепловых машин кратко и интересно изложена в статье Ромашка, которую я рекомендую. Мне также понравилась анимация паровых машин Ньюкомена и Уатта в видео (14 мин, по-английски) — см. раздел Информация. Я не буду на этом останавливаться, поскольку переход к собственно термодинамике можно провести без детального понимания всех процессов в ходе работы машины. Только отмечу, что разработка двигателя внутреннего сгорания ознаменовала переход от паровой к тепловой машине.

Гений Сади Карно проявился в том, что он смог предложить модель идеальной тепловой машины на все случаи жизни. Модель разработана для удобства анализа, но при этом связь с реальными тепловыми машинами осталась. Основная идея идеальной модели связана с использованием принципа невозможности вечного двигателя. Это позволяет доказать, что 1) максимальный коэффициент полезного действия тепловой машины не зависит от рабочего тела; 2) в реальных машинах коэффициент полезного действия будет меньше, чем в идеальной. Именно последнее обстоятельство ведет к появлению неравенства для энтропии.

Рассмотрим исходные идеи Карно при создании модели идеальной тепловой машины. Ниже приведен рисунок из его работы, который поможет нам проследить сделанные упрощения.



На рисунке изображен цилиндр с поршнем, содержащий рабочее тело, которое расширяется и сжимается. Рабочее тело, в качестве которого обычно рассматривается идеальный газ, не может выйти за пределы цилиндра; термодинамическая система в этом случае называется замкнутой. Это позволяет термодинамически рассматривать замкнутый цикл, когда после совершения цикла происходит возвращение рабочего тела в то же самое исходное состояние. Далее предполагается, что цилиндр и поршень обладают идеальными термическими свойствами (нулевой теплоемкостью) и поэтому их свойства можно проигнорировать при рассмотрении процесса.

Следующий шаг — принимается, что рабочее тело повсюду имеет одинаковое давление и температуру. Можно сказать, что тело в ходе всего процесса находится в состоянии текущего равновесия. Практически такое невозможно осуществить, потому что для движения поршня в ту или иную сторону требуется отличие в давлении. Точно также для передачи теплоты необходимо иметь разницу температур. Карно предположил, что необходимую разницу можно сделать бесконечно малой и вследствие этого проигнорировать. Эта идеализация в настоящее время характеризуется как квазистатический процесс в ходе цикла Карно.

Далее существуют два других тела А и В в качестве источника теплоты. Предполагается, что температура этих тел при теплообмене не меняется. Когда цилиндр не касается ни одного из этих тел, теплообмен рабочего тела с окружающей средой полностью отсутствует. В данном случае говорится о адиабатическом расширении или сжатии рабочего тела.

При соединении одного из источников теплоты с цилиндром теплота переходит в ту или иную сторону, но при этом считается, что рабочее тело имеет ту же самую температуру, что и источник теплоты. Расширение или сжатие газа в данном случае называется изотермическим.

Есть анекдот о любителе скачек, который обратился к математику для разработки наилучшей стратегии делать ставки. Математик после ряда размышлений принес свой план, в котором лошадь представлялась шаром, катящимся вдоль прямой. В отличие от этого анекдота модель идеальной тепловой машины Сади Карно действительно оказалась путеводным лучом, который помог выделить из многообразия процессов в тепловых машинах главный процесс, связанный с собственно преобразованием теплоты в работу.

Потребовалась работа многих ученых, но в конце концов именно этот путь привел к созданию теории классической термодинамики и ее успешному использованию далеко за пределами разработки тепловых машин.

### **Информация**

Ромашка, Михаил Юрьевич. *Краткая история тепловых машин*. Квант, 1 (2022): 18-25.

[Evan Lewis, Animations of Beam Engines-Newcomen, Watt and Cornish, 2022](#)

### **Обсуждение**

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/342651.html>

## От теории теплорода к термодинамике

Теория теплорода и принцип невозможности вечного двигателя. Цикл Карно в рамках теории теплорода. Эквивалентность работы и теплоты. Первый и второй законы термодинамики.

В этой заметке я рассмотрю основные этапы создания термодинамики в 19-ом веке:

- Теория теплорода и принцип невозможности вечного двигателя
- Цикл Карно в рамках теории теплорода (Карно, Клапейрон, Томсон)
- Эквивалентность работы и теплоты (Майер, Джоуль, Гельмгольц)
- Первый и второй законы термодинамики (Клаузиус и Томсон)

Отмечу, что в ходе этой истории участвовало гораздо большее количество ученых, но я ограничусь минимальным количеством имен. Уильям Томсон в те времена еще не был лордом Кельвиным, поэтому лорд Кельвин останется в заметке как Томсон.

При рассмотрении истории термодинамики полезно ввести отличие натурфилософских теорий от собственно теорий физики. Первые заключаются в стремлении понять суть вещей; на этот счет хорошо сказал Пьер Дюгем (хотя он сам не придерживался этого взгляда):

‘Объяснять значит обнажать реальность от ее явлений, что обволакивают ее каким-то флером, чтобы видеть эту реальность обнаженной и лицом к лицу.’

Обычное рассмотрение истории термодинамики идет именно в таком духе — борьбы с теорией теплорода как натурфилософской теорией. В то же время полезно взглянуть на происходящее с точки зрения построения физической теории как математического формализма для описания исследуемых явлений; это будет главной целью заметки.

### Теория теплорода и принцип невозможности вечного двигателя

В начале 19-ого века механика и учение о теплоте были разными областями физики. В механике существовал принцип невозможности вечного двигателя. В то же время энергия в современном понимании не сохранялась: маятник под действием сил трения останавливался; тело, падающее на Землю, вначале набирало скорость и приобретало живую силу (эквивалент кинетической энергии в терминологии Лейбница), но затем после удара о Землю живая сила пропадала. Хотя на уровне натурфилософии были рассуждения, что на самом деле движение не исчезает, энергия на уровне математических уравнений в механике под действием неконсервативных сил могла пропасть.

С другой стороны, успехи калориметрии и термохимии привели к заключению о теплоте как свойстве вещества — так можно охарактеризовать теорию теплорода на языке уравнений. На языке термодинамики это выражается

утверждением, что теплота считалась функцией состояния. Понятие функции состояния крайне важно для понимания развития термодинамики, поэтому рассмотрим его подробнее. Возьмем тело с постоянной массой (рабочее тело в термометре или в паровой машине). Термическое уравнение состояния говорит, что есть свойства тела — температура, давление и объем, которые связаны между собой. Знание двух из них однозначно определяют состояние тела, третья величина рассчитывается по термическому уравнению состояния.

Предполагалось, что каждому состоянию тела соответствует свое значение теплоты. Отличие заключалось только в том, что в калориметрии экспериментально измерялось только изменение теплоты, поэтому теплота считалась определенной с точностью до произвольного слагаемого. Другими словами — считалось, что изменение теплоты как функции состояния при переходе из одного состояния тела в другое не зависит от пути перехода. Именно утверждение в таком виде оказалось проблематичным в ходе последующего развития и потребовало изменения.

Против теории теплорода выдвигались эксперименты на уровне натур-философии. Граф Румфорд в 1798 году показал, что при высверливании канала в пушечном стволе выделяется немало теплоты. Гемфри Дэви в начале своей карьеры в 1799 году показал, что при трении кусков льда друг о друга лед начинает плавиться. Проблемы в обоих случаях заключались в том, что не предлагалось никаких уравнений. Другими словами, оба исследователя отвергали теорию теплорода, но при этом они не выдвигали количественных теорий. Поэтому оба эксперимента не оказали влияния на последующее развитие и про них вспомнили только задним числом.

Были и количественные эксперименты, которые не вписывались в концепцию о теплоте как функции состояния. Речь идет об опытах с адиабатическим расширением газов, когда без теплообмена с окружением сжатие газа приводило к его нагреванию, а расширение — к охлаждению. Сюда же следует отнести измерения теплоемкости газа при постоянном давлении и при постоянном объеме. Эти значения отличались, кстати, это отличие сыграло большую роль в последующем развитии. В рамках теплоты как функции состояния отличие двух теплоемкостей и изменение температуры в адиабатических процессах можно было бы объяснить зависимостью теплоемкости газа от объема, но проводимые с этой целью эксперименты такой зависимости не показали.

С другой стороны не было альтернативных предложений, поэтому оставалась надежда на включение этих данных тем или иным образом в теорию теплорода в будущем. В целом отношение между теорией теплорода и экспериментами в первой половине 19-ого века является хорошим примером для рассмотрения взаимодействия между теорией и экспериментом в философии науки. Эксперименты без появления новой теории остаются без внимания или в качестве ‘выпадающих точек’. Теория в конечном итоге отвергается только при

появлении новой теории.

### **Цикл Карно в рамках теории теплорода (Карно, Клапейрон, Томсон)**

Сади Карно ввел теорию идеальной тепловой машины в 1824 году. Его дневники показывают, что он сомневался в правильности теории теплорода, но ничего другого не было. Поэтому в своей работе он обратился к аналогии с падением воды — теплота переходит от высокой к низкой температуре и своим падением она производит работу. Труд Карно остался незамеченным и только работа Бенуа Клапейрона в 1834 году привлекла внимание к идеям Карно.

Клапейрон существенно улучшил изложение Карно и ввел в рассмотрение графическое представление цикла Карно в координатах давление — объем. Интересно отметить, что такое представление совпало с индикаторной диаграммой, введенной Джейсом Уаттом для оптимизации работы своих паровых машин. Уатт держал сведения об индикаторной диаграмме в секрете, но тайное становится явным. Постепенно индикаторная диаграмма стала рабочим инструментом при разработке тепловых машин.

Важно отметить, что даже в рамках сохраняющейся теплоты были получены важные результаты — независимость максимального коэффициента полезного действия тепловой машины от рабочего тела и пропорциональность к.п.д. разности температур нагревателя и охладителя. Уильям Томсон был настолько вдохновлен результатом независимости максимального к.п.д. от рабочего тела, что в 1848 году он на основе работы Клапейрона / Карно предложил на основе теории теплорода абсолютную шкалу температур; кстати, в этой работе он не соглашался с возможностью превращения теплоты в работу.

Конечно, более строгое рассмотрение цикла Карно должно было бы показать невозможность трактовки теплоты как функции состояния. Однако неопределенности с калорическим уравнением состояния (зависимость теплоты от объема и давления) позволили Карно, Клапейрону и Томсону (в первой итерации) провести анализ цикла Карно в рамках теплоты как функции состояния. Важно отметить, что термин калорическое уравнение состояния остался до настоящего времени, только теперь под этим подразумевается функция зависимости внутренней энергии от состояния рабочего тела.

### **Эквивалентность работы и теплоты (Майер, Джоуль, Гельгольц)**

В калориметрии была введена единица теплоты калория. В механике систематическое употребление термина работа появляется с 1826 года в статьях Жана-Виктора Понселе, например работа по подъему груза ( $m g h$ ). На языке современной единицы работы, названной в честь одного из участников событий того времени Джеймса Джоуля, требовалось найти соответствие между калорией и Джоулем — современное значение  $1 \text{ кал} = 4.184 \text{ Дж}$ .

Первым показал эквивалентность работы и теплоты врач Роберт Майер в 1842 году. В целом работы Майера полны натурфилософии, но он первым обратил

внимание на то, что разница в значениях теплоемкости газа при постоянном объеме и постоянном давлении связана с работой по расширению, проводимой газом в экспериментах с постоянным давлением. Эта интерпретация позволила Майеру из литературных данных вычислить механический эквивалент теплоты.

Семейственный пивовар Джеймс Джоуль с молодости проявлял интерес к науке и технике. Именно он провел первые эксперименты по измерению механического эквивалента теплоты в 1843 году. Далее он несколько раз уточнял полученные значения; также к проведению аналогичных экспериментов подключились другие исследователи. Джоуль в конце концов смог привлечь Томсона на свою сторону, что в свою очередь помогло обратить внимание других физиков к этой идее.

Герман Гельмгольц в 1847 году опубликовал работу, в которой в общем виде подчеркивалась сохранение энергии (в современной формулировке) при проведении разных физических процессов. Помимо трех названных ученых были другие с аналогичными идеями, но обычно упоминаются только эти имена.

Важно отметить, что понятие энергии еще не существовало. Томас Юнг в 1807 году предложил использовать термин энергия вместо живой силы Лейбница, но его предложение не прижилось. Поэтому во всех трех работах речь шла о сохранении силы. Возможно, что именно это обстоятельство вызывало сомнения других физиков. Так работы Гельмгольца и Джоуля были отвергнуты научными журналами и они опубликовали свои работы за свой счет. Майер с трудом добился публикации в *‘Анналах химии и фармакологии’*, а далее также издавал книги за свой счет.

Поэт и инженер Вильгельм Буш представил научное обсуждение этого вопроса в юмористической форме:

К щеке, полной [жизненных] соков,  
Протянулась рука, полная силы,  
Силы, движимой возмущением  
И превращенной в импульс движения.  
Движение, быстрое, как молния,  
Пронеслось к щеке и высекло из нее жар.  
А жар, воспаляющий  
Нервы, жжет ощущением боли,  
Пропекает душу до самого основания.  
Никто не захочет испытывать подобное чувство.  
Пощечиной зовется это действие,  
Но деятель науки назовет его преобразованием силы.

Как бы то ни было, нельзя говорить о создании первого закона термодинамики в рассмотренных работах. Речь идет не о терминологии (замены силы на энергию), а об отсутствии понятия внутренней энергии и уравнений которые

можно было бы использовать для решения практических задач. Это было сделано только на следующем этапе развития термодинамики.

### **Первый и второй законы термодинамики (Клаузиус и Томсон)**

Основы современной классической термодинамики заложены работами Рудольфа Клаузиуса и Уильяма Томсона в период от 1850 до 1865 года, при этом основная роль принадлежит Клаузиусу. Были сформулированы два закона термодинамики, которые устанавливали существование двух функций состояния — внутренней энергии и энтропии. Параллельно было показано, что ни теплота, ни работа не являются функциями состояния. При объяснении термодинамики в популярном виде это обстоятельство часто пропадает из виду, хотя понимание этих отличий критично для понимания термодинамики.

Представим себе рабочее тело в цикле Карно. Уже упоминалось, что есть три физические величины — температура, давление и объем, которые связаны между собой термическим уравнением состояния. Первый закон термодинамики вводит новую функцию состояния, внутреннюю энергию ( $U$ ), именно с ней связывается калорическое уравнение состояния. Второй закон вводит функцию состояния энтропию ( $S$ ), при этом оказывается что для ее определения достаточно имеющихся термического и калорического уравнений состояния. Более того, введение энтропии позволяет связать производные в обоих уравнениях между собой, что сокращает необходимый объем экспериментальных данных для определения всех величин.

В то же время состоянию рабочего тела нельзя приписать ни теплоту, ни работу. Они появляются в ходе перехода рабочего тела из одного состояния в другое, но они не существуют в конкретном состоянии рабочего тела. Формально было показано, что бесконечно малые работы и теплоты не являются полными дифференциалами и поэтому количества теплоты и работы при переходе из одного состояния в другое зависят от пути перехода. Напомню, что изменение функции состояния в отличие от этого не зависит от пути перехода.

Кстати, Клаузиус до введения термина энтропия использовал выражение приведенная теплота. По-моему, это прекрасная аналогия для тех, кто хочет понять сущность энтропии — гораздо лучше, чем хаос или беспорядок. Обратная температура в уравнении для энтропии превращает не функцию состояния теплоту в функцию состояния энтропию; поэтому энтропию вполне можно охарактеризовать как приведенную теплоту. В завершение несколько слов про другие функции состояния, которые появились по ходу развития классической термодинамики ( $T$  ниже является абсолютной температурой):

- энтальпия:  $H = U + pV$
- энергия Гельмгольца:  $F = U - TS$
- энергия Гиббса:  $G = U - TS + pV$

Для любителей физического смысла на уровне натурфилософии введение этих



величин ведет к бесконечным спорам — существуют ли эти функции состояния или они введены только для удобства работы. Разговор об удобстве вводит в рассмотрение субъективность, в то же время попытки найти натурфилософский физический смысл выглядят обычно неуклюжими.

На уровне физической теории как математического формализма проблемы не возникает. Эти уравнения являются определениями новых функций состояния. Например, у рабочего тела есть свойства внутренняя энергия, давление и объем, поэтому энтальпия также является свойством рабочего тела. Записанное уравнение для энтальпии следует рассматривать в духе физического коррелята [Баса ван Фраассена](#), который позволяет определить численное значение энтальпии из проводимых измерений. Соответствующий анализ показывает, что именно энтальпия является той функцией состояния, изменение которой равно выделению количества теплоты в калориметрических экспериментах.

Формализм классической термодинамики позволяет дать успешное описание всем экспериментам, упомянутых выше, а также расширить область применения на химические и многие другие процессы.

### **Информация**

Гельфер Я. М. *Законы сохранения*. М., 1967. Глава первая и третья.

Гельфер Я. М., *История и методология термодинамики и статистической физики*, 2-е изд., 1981. Часть первая и вторая.

Стишок Буша из:

Макс Яммер (Джаммер), *Понятие силы. Исследование оснований динамики. Формирование научных понятий*, Глава 1. в кн: Энергия. Трансформации силы, метаморфозы понятия, 2022. Перевод по: Jammer M. *Concepts of Force. A Study in Foundations of Dynamics*. 1957. P. 1–15.

### **Обсуждение**

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/343219.html>

# Анри Пуанкаре: Термодинамика

Краткое содержание книги. Видение классической термодинамики того времени глазами известного физика. В конце выкладки с неполным дифференциалом теплоты  $dQ(V,p)$ .

Увидел, что на русский перевели книгу ‘Термодинамика’ Анри Пуанкаре. Первое издание книги вышло на французском в 1892 году, второе — в 1908 году. Книга интересна и полезна тем, что она отражает видение классической термодинамики того времени глазами известного физика. Мне понравилось высказывание Пуанкаре во введении книги, которое заканчивается прекрасной метафорой:

‘Чтобы объяснить из каких соображений все физики пришли принятию этих двух принципов [первый и второй законы термодинамики], я не нашел ничего лучшего, как следовать в моем изложении историческому пути. Впрочем, само по себе наблюдение за тем, как человек очень долго, ошупью приходит к истине, весьма поучительна. Можно увидеть, какую важную роль играли разные теоретические и даже метафизические идеи, сегодня позабытые или считающиеся сомнительными. Странную услугу оказывает нам то, что возможно, является ошибкой! Два принципа, опирающиеся ныне на солидные эксперименты, пережили эти хрупкие гипотезы, без которых они, возможно, никогда не были бы открыты. Так освобождают свод от кружал, когда его полностью построили.’

Метафора Пуанкаре хорошо описывает ход истории науки. Ученые в постановке опытов и экспериментов опирались на представления натурфилософии, при этом существовал спектр взаимно противоречивых взглядов. В философии науки по этому поводу обсуждается проблема несовместимости или несоизмеримости разных парадигм (*incommensurability*) и иногда даже говорится о невозможности взаимопонимания между представителями разных научных парадигм. История термодинамики показывает, что это явное преувеличение. В конечном итоге проведение опытов и экспериментов являлось связующим звеном между представителями противоположных точек зрения. Видение существа процесса «на самом деле» существенно отличалось, но несмотря на это люди вполне могли понять друг друга.

Ниже краткое содержание книги, а затем несколько уравнений в связи с дифференциалом теплоты  $dQ(V, p)$  как функции давления и объема. Это выражение играет большую роль в изложении Пуанкаре, а в то же время именно такой вид оказался мне непривычным.

## Принцип сохранения энергии

В первой главе Пуанкаре разбирает положение с энергией в механике, а принцип эквивалентности механической работы и теплоты разбирается в

последующих главах. Интересно отметить, что Пуанкаре называет его принципом Майера. Пуанкаре упоминает в этой связи Людвиг Колдинг, а также говорит, что Сади Карно в конце жизни пришел к аналогичному выводу.

Невозможность механического вечного движения с практической точки зрения была изначально понятна. В то же время существовал принцип сохранения энергии в механике в случае отсутствия сил трения. Пуанкаре рассматривает неудачную попытку Декарта ввести сохранение движения (сохранение импульса как скалярной величины) и живую силу Лейбница. Из идей Лейбница возникла теорема живых сил (связь кинетической энергии и работы внешних сил) и сохранение энергии (связь кинетической и потенциальной энергии). Отмечается, что если сила зависит от скорости, то энергия пропадает (затухающие колебания).

Интересно отметить, что таким образом в общем случае в механике энергия не сохранялась (трение, затухающие колебания), но это никого по сути дела не волновало.

### **Калориметрия**

Вводится температура, как величина для описания теплового равновесия, а затем практическая температура, как функция теплового расширения тела. Термометрия ведет к калориметрии и измерению количества тепла путем введения теплоемкости. Пуанкаре в качестве калории использует килокалорию, поскольку у него в качестве единицы веса воды используется килограмм. Это, кстати, было обычной путаницей в те времена.

Уравнение состояния идеального газа (Пуанкаре упоминает законы Мариотта и Гей-Люссака, Бойль у него отсутствует) дает возможность введения абсолютной температуры, но Пуанкаре подчеркивает, что этот шаг требует другого обоснования. Вводятся теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении и появляется уравнение для дифференциала теплоты, которое я разберу после описания книги. Мое внимание вызвало утверждение, что из этого уравнения сразу же видно, что теплота не является полным дифференциалом и я захотел это проверить. В конце главы рассматриваются изотермы и адиабаты.

### **Работы Сади Карно**

Вводится цикл Карно. Большое внимание уделяется требованию обратимости цикла и необходимости использования для этого двух изотерм, что приводит к появлению двух количеств теплоты. Введение адиабат завершает построение. При рассмотрении обратимости следует обычное рассмотрение противоречивости такого требования и введение бесконечно малых отличий для возможности осуществления цикла.

Следует рассмотреть Карно в рамках сохранения теплоты ( $Q_1 = Q_2$ ). Пуанкаре отмечает, что неправильная посылка тем не менее приводит к полезным

результатам. Использование невозможности вечного двигателя для доказательства, что коэффициент действия цикла Карно максимален, и что он не зависит от рабочего тела.

### **Принцип эквивалентности**

Пуанкаре отмечает, что к экспериментам Джоуля привели взгляды Лапласа и других физиков, рассматривающих движение молекул в теле в рамках центральных сил. Рассматриваются эксперименты Джоуля, Роулэнда, Хирна и Виолля для определения механического эквивалента теплоты. Пуанкаре предлагает рассматривать проведенные эксперименты не как подтверждение молекулярных взглядов Лапласа, а как опытное подтверждение принципа эквивалентности работы и теплоты. Другими словами, идет формулировка первого принципа классической термодинамики о связи изменения внутренней энергии с количеством работы и теплоты. В завершении рассматриваются эксперименты Хирна с паровыми машинами, в которых получено близкое значение коэффициента для пересчета теплоты и работы.

### **Подтверждение принципа эквивалентности на основе свойств газа. Проверка справедливости принципа сохранения энергии**

В последующих двух главах Пуанкаре рассматривает принцип эквивалентности в случае газа. Он придает большое значение измерениям теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме и измерению их отношения (опыты Клемана и Дезорма, опыты Рентгена). Рассматриваются опыты Джоуля для доказательства независимости энергии газа от объема. Пуанкаре делает длинный вывод о связи отношения теплоемкостей  $C_p/C_v$  со скоростью звука — это используется в еще одном способе измерения этого отношения.

В следующей главе рассматривается сохранение энергии в электростатике и при протекании тока, в гальванических элементах, при протекании тока через индуктивности, в упругих твердых телах и при движении тяжелых жидкостей.

### **Принцип Карно-Клаузиуса**

Пуанкаре переходит ко второму принципу классической термодинамики. Интересно отметить, что он опирается только на работы Клаузиуса, работы Томсона (Кельвина), связанные со вторых законом, не упоминаются. Итак, признается превращение теплоты в работу и тем самым теплота, отдаваемая холодильнику становится меньше, чем теплота, взятая у нагревателя. Это требует изменения принципа невозможности вечного двигателя. Необходимо сказать, что теплота от холодного тела не может быть передана более горячему телу без совершения работы. Рассматриваются и опровергаются возражения Хирна. Рассматривается еще одна формулировка — невозможна тепловая машина с одним источником тепла.

## **Несколько следствий из принципа Карно. Энтропия. Характеристические функции**

Достаточно подробно разбираются следствия из принципа Карно-Клаузиуса. Появляется абсолютная температура как интегрирующий множитель и энтропия как функция состояния (теорема Клаузиуса). После этого идет переход от обратимых к необратимым процессам, что приводит к появлению неравенства и к утверждению, что в изолированной системе энтропия возрастает. В конце главы рассматриваются характеристические функции Массье.

## **Изучение газа. Жидкие и твердые тела. Насыщенные пары. Изменения агрегатного состояния**

Четыре главы посвящены подробному применению принципов термодинамики к газам, жидкостям и фазовым равновесиям. Показано, что результаты опытов Джоуля следуют из уравнения состояния идеального газа. Вводится приближение идеальной (несжимаемой) жидкости. Обсуждается аномалия воды (максимум плотности около четырех градусов Цельсия), уравнение Клайперона для фазового перехода, тройная точка и изотермы неидеального газа.

## **Обобщение теоремы Клаузиуса**

Пуанкаре уделяет дополнительное время для обобщения теоремы Клаузиуса об энтропии как функции состояния. Проблема в том, что цикл Карно рассматривается для рабочего тела с температурой, одинаковой во всех точках, и, как следствие, теорема Клаузиуса действует только в этом случае. На это первым обратил внимание Жозеф Бертран, поэтому Пуанкаре уделяет значительное время доказательству, что теорема Карно остается верной в общем случае.

Идея заключается в разбиении системы на мелкие части (вводится температурное поле), применении теоремы Клаузиуса к каждой части и последующем суммировании. По ходу используется теорема Потье и Пелла и в конце концов доказывается верность теоремы Клаузиуса для общего случая. Таким образом энтропия является функцией состояния во всех случаях, когда имеется возможность введения поля температур; также, можно говорить о возрастании энтропии произвольной изолированной системы. Использование характеристических функций позволяет сформулировать критерий равновесного состояния для других условий.

Отмечу, что в конце главы Пуанкаре приводит доказательство другим, более абстрактным способом.

## **Паровые машины**

В этой главе Пуанкаре показывает себя хорошим инженером. Не зря он заканчивал Политех, Горный и работал инспектором в шахтах. Он профессионально рассматривает коэффициент полезного действия паровых

машин, рассматривает вклад в него цикла Карно, анализирует возможности повышения эффективности с точки зрения термодинамики.

В конце главы Пуанкаре разрабатывает теорию инжектора Жерара. Правда, результаты расчетов по его теории существенно отличаются от наблюдаемых величин, что Пуанкаре объясняет введенными упрощениями.

### **Химические процессы. Электрические явления**

В двух главах Пуанкаре рассматривает использование термодинамики для описания химического равновесия, электролитов (теория [Гельмгольца](#)) и термоэлектрических элементов, включая эффект Пельтье (теории Томсона и [Дюгема](#)).

### **Сведение принципов термодинамики к общим принципам механики**

В последней главе рассматриваются попытки Гельмгольца свести принципы термодинамики к механике, а также кратко упоминаются работы [Больцмана](#). Заключение Пуанкаре:

‘Следует отказаться от всех попыток такого рода. Единственными имеющими некоторый шанс на успех являются те, которые основаны на использовании статистических законов, как, например, кинетическая теория газов.

Эта точка зрения — у меня нет возможности изложить ее здесь — может быть выражена в следующем несколько вульгарном виде:

Предположим, что мы хотим положить овсяное зерно в кучу пшеничных зерен — это не представляет труда. Теперь предположим, что мы хотим найти его и вытащить, сделать этого мы не сможем. Согласно мнению некоторых физиков, все теории необратимых явлений будут строиться по этой схеме.’

—

Теперь я перехожу к уравнению для дифференциала теплоты и небольшим выкладкам. Пуанкаре по ходу книги регулярно использует уравнение ниже. Отмечу, что он рассматривает 1 кг рабочего тела, у меня же все будет в расчете на 1 моль. Разница только в значении газовой постоянной в уравнении состояния идеального газа:  $pV = RT$ . У Пуанкаре  $R$  зависит от рода газа, в случае использования одного моля  $R$  становится универсальной.

$$dQ = C_p \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + C_v \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp \quad (1)$$

Способ введения уравнения в книге меня не убедил, поэтому подумал над другим обоснованием. Можно начать с определения

$$dQ = \left( \frac{\partial Q}{\partial V} \right)_p dV + \left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right)_v dp \quad (2)$$

а далее обыграть зависимость теплоты от температуры:

$$dQ = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp \quad (3)$$

Производные по температуре есть теплоемкости и таким образом из (2) путем (3) следует (1).

Пуанкаре без выводов отметил, что (1) не является полным дифференциалом. Я же решил вспомнить математику и сделать соответствующие выкладки. Более того, я решил дополнительно проверить, что использование интегрирующего множителя при переходе к энтропии  $dS = dQ/T$  делает энтропию полным дифференциалом. Проверка сводится к сравнению смешанных производных, ожидается, что они будут разные для дифференциала теплоты и одинаковые для дифференциала энтропии. Так, для теплоты ожидается, что

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial V \partial p} \neq \frac{\partial^2 Q}{\partial p \partial V} \quad (4)$$

Для энтропии же смешанные производные должны быть равны между собой. Проверка в случае идеального газа, когда уравнение (1) принимает вид ниже, проходит легко. Важно только отметить, что теплоемкости идеального газа зависят только от температуры, поэтому можно считать их постоянными; при этом  $C_p = C_v + R$ .

$$dQ = \left( \frac{C_p p}{R} \right) dV + \left( \frac{C_v V}{R} \right) dp \quad (5)$$

В этом случае (4) превращается в

$$C_p \neq C_v \quad (6)$$

что доказывает требуемое свойство — теплота не является полным дифференциалом. В то же время энтропия идеального газа будет выглядеть следующим образом:

$$dS = \left( \frac{C_p}{V} \right) dV + \left( \frac{C_v}{p} \right) dp \quad (7)$$

При переходе от (5) к (7) использовано уравнение состояния идеального газа. В таком виде сразу же видно, что перекрестные производные энтропии равны между собой (равны нулю) — дифференциал энтропии является полным дифференциалом.

Далее я хотел провести доказательство в общем виде при использовании непосредственно (1). Если считать  $C_p$  и  $C_v$  постоянными, то (6) получается непосредственно из (1), поскольку температура является функцией состояния и поэтому ее смешанные производные равны. Однако с энтропией так не прошло. В общем виде дифференциал энтропии будет выглядеть таким образом:

$$dS = \left(\frac{C_p}{T}\right) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{C_v}{T}\right) \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp \quad (8)$$

Приравнивание смешанных производных при условии постоянства  $C_p$  и  $C_v$  привело к странному уравнению:

$$T \left(\frac{\partial^2 T}{\partial V \partial p}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \quad (9)$$

Интересно отметить, что оно выполняется для уравнения состояния идеального газа, но должно быть понятно, что в общем виде так не бывает. Впрочем, в этом можно достаточно легко убедиться при использовании других уравнений состояния.

Из остолбенелого состояния меня вывела мысль, что в общем случае нельзя пренебречь зависимостью теплоемкостей от давления и объема. То есть, можно считать, что теплоемкости не зависят от температуры, но их зависимость от давления и объема связана с уравнением состояния. Более того, эти зависимости выводятся из положения об энтропии как функции состояния — из равенства смешанных производных в (8).

В этом смысле нельзя быстро показать, что (8) является полным дифференциалом. Даже выкладки с идеальным газом выше нельзя считать доказательством, поскольку независимость теплоемкостей идеального газа от давления и объема как раз доказывается из равенства смешанных производных для энтропии.

### **Информация**

Анри Пуанкаре, Термодинамика, 2005.

H. Poincaré, *Thermodynamique*, 1908, первое издание — 1892 г.

### **Обсуждение**

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/339635.html>



## Неравенство Клаузиуса, второй закон и стрела времени

Критика статьи Йоса Уффинка '*Блефуйте по-своему во втором законе термодинамики*'. Обосновывается связь второго закона в виде неравенства Клаузиуса со стрелой времени.

Увидел статью с вызывающим названием '*Блефуйте по-своему во втором законе термодинамики*'. Громкое название само по себе еще ни про что не говорит — с эволюционной точки зрения, по всей видимости, люди, которые использовали звучные названия, чаще добивались успеха. К сожалению, статья оказалась под стать названию. Несколько утрируя: некоторые люди не понимают, что такое энтропия, поэтому никто не понимает, что такое энтропия; давайте понимать энтропию так, как я скажу.

С другой стороны, проблемы в понимании энтропии автора статьи, Йоса Уффинка, достаточно типичны и поэтому будет полезно рассмотреть эту статью. Обсуждение в статье идет вокруг второго закона в виде неравенства Клаузиуса и его связи со стрелой времени. Уффинк хочет доказать, что энтропия не связана со стрелой времени и в статье по этому поводу идет активное жонглирование терминами — что такое время и т.д.; при рассмотрении этого вопроса даже вызывается дух Мак-Таггарта.

К счастью, в физике в целом и в термодинамике в частности рассмотрение вопроса можно свести к рассмотрению уравнений. Бывает, что разные люди дают одному и тому же уравнению разную интерпретацию. Например, при интерпретации энтропии она нередко объявляется связанной с беспорядком. В этом случае можно спорить до бесконечности, но в конце концов самое главное, что бы формализм термодинамики не затрагивался. Если кому-то нравится называть буковку  $S$  беспорядком, ну и ладно — дело хозяйское.

В рассматриваемой статье речь шла о большем — насколько я понял, подразумевался отказ от неравенства Клаузиуса в рамках классической термодинамики. Ниже я представлю вначале современный взгляд на это уравнение, затем я опишу статью Уффинка и по ходу разберу вопросы, связанные с классической термодинамикой.

Второй закон термодинамики для замкнутой системы связан с уравнением, которое было предложено Клаузиусом ( $S$  — энтропия,  $Q$  — теплота). Более точно, у Клаузиуса в уравнение входила практическая температура, которая затем была заменена на термодинамическую (абсолютную температуру)  $T$ :

$$\begin{array}{ll} \text{Обратимый процесс} & dS = \frac{dQ}{T} \\ \text{Необратимый процесс} & dS > \frac{dQ}{T_{\text{ex}}} \end{array}$$

Ниже это уравнение и неравенство будут называться неравенством Клаузиуса. Нередко все записывается как одно неравенство со знаком больше-равно, но

полезно отделить равенство от неравенства, поскольку нельзя забывать, что в неравенстве стоит температура окружения, а в равенстве температура системы. Трудности изучения термодинамики связаны именно с этим отличием и с некоторым разнобоем названий процессов при обсуждении этого вопроса. Можно встретить такие названия процессов: равновесный, неравновесный, обратимый, необратимый, квазистатический, самопроизвольный.

Исторически второй закон термодинамики формулировался в виде принципа о невозможности вечного двигателя второго рода. Далее доказывалось, что из этого утверждения следует неравенство Клаузиуса. В настоящее время можно встретить рассмотрения классической термодинамики, когда неравенство Клаузиуса называется вторым законом термодинамики.

В изолированной системе нет теплообмена и поэтому второй закон сводится к утверждению, что энтропия изолированной системы возрастает (внутренняя энергия  $U$  и объем  $V$  остаются постоянными), а при достижении равновесия энтропия достигает максимума:

$$(dS)_{U,V} \geq 0$$

Уравнения выше не содержат времени в явном виде, но именно знак неравенства отождествляется со стрелой времени — уравнения запрещают протекание процессов в обратном направлении и таким образом обратный ход времени. Это связано с тем, что второй закон термодинамики был выработан при изучении реальных систем и реальных процессов, которые протекают во времени. Из эмпирических наблюдений следует, что система стремится к состоянию равновесия и при достижении этого состояния остается в нем до тех пор, пока она не будет выведена из него путем внешнего воздействия. Неравенство Клаузиуса обобщает эти наблюдения и связывает их с функцией состояния, энтропией системы.

Основной посыл статьи Уффинка состоит в отделении энтропии от стрелы времени, другими словами, неравенство Клаузиуса в таком изложении отвергается. В статье это не утверждается в явном виде, поскольку в ней рассмотрение уравнений заменяется потоком слов. Мой вывод следует из итоговой таблицы 1, которая отражает результаты рассмотрения. Таблица содержит шесть колонок; в первой приведены имена ученых, в остальных пяти интерпретация Уффинка отношения ученых к неравенству Клаузиуса. Основная идея таблицы показать, что среди ученых нет согласия, то есть, таблица как бы подтверждает название статьи — каждый ученый говорит по поводу второго закона, что он захочет.

Рассмотрим значение пяти колонок более подробно. В первой колонке Уффинк различает рассмотрение циклических процессов от обычных. Это связано с тем, что термодинамика возникла при рассмотрении цикла Карно и вначале неравенство Клаузиуса записывалось для циклических процессов. Первая колонка показывает типичное непонимание при изучении термодинамики,

поскольку рассмотрение циклов Карно в понимании Уффинка не связывается с рассмотрением любых процессов, включая нециклические.

Важно отметить, что в неравенстве Клаузиуса подчеркивается факт превращения неполного дифференциала теплоты в полный дифференциал энтропии, то есть, энтропия в отличие от теплоты является функцией состояния. Это выражается тем, что интеграл по замкнутому контуру для энтропии в уравнении выше равен нулю. Поэтому интегральная запись (циклический процесс) полностью эквивалентна дифференциальной записи (любой процесс). Таким образом, первая колонка в заключительной таблице показывает плохое знание термодинамики — запись неравенства Клаузиуса в интегральной и дифференциальной форме эквивалентна.

Следующие четыре колонки относятся к рассматриваемому вопросу — стреле времени. Названия колонок звучат таким образом:

- Асимметрия во времени? (Time asymmetric?)
- Допускает необратимые процессы? (Allows irreversible processes)
- Подразумевает наличие необратимых процессов? (Implies existence of irreversible processes?)
- Выступает за универсальную необратимость? (Argues for universal irreversibility?)

Для меня озвученные отличия не имеют смысла. Неравенство Клаузиуса показывает асимметрию во времени, в нем подразумевается наличие необратимых процессов в природе и оно считается универсальным. Именно в этом заключается суть второго закона термодинамики. Вечный двигатель второго рода связывается с возможностью использования энергии тела с наименьшей температурой в системе. Обычный пример — представим себе, что мы можем использовать энергию воды в морях и океанах, которая получается при охлаждении воды всего лишь на  $10^{-5}$  градуса. Это огромное количество энергии, но неравенство Клаузиуса запрещает такую возможность. Второй закон разрешает диссипацию энергии (знак неравенства), энергия как таковая сохраняется, но ее далее нельзя использовать для совершения работы.

Теперь рассмотрим содержание таблицы. Уффинк решил рассмотреть неравенство Клаузиуса в контексте истории науки, что само по себе неплохо. Однако он ограничил свое рассмотрение пятью термодинамиками: Карно, Клаузиус, Томсон (Кельвин), Планк, Гиббс. Помимо этого таблица содержит еще две строки, связанные с аксиоматикой термодинамики математиками (Каратеодори и работа 1999 года — Либ&Ингвасон). Начнем с термодинамиков, а математиков оставим на потом; с моей точки зрения Уффинк придает аксиоматике термодинамике слишком большое значения.

Интерпретация работ термодинамиков проведена в статье неубедительно. Уже в работе Карно можно увидеть универсальность, поскольку рассмотрение основано на принципиальной невозможности вечного двигателя. Также в работе

неявно ощущается неравенство Клаузиуса, поскольку Карно доказывал существование максимального коэффициента полезного действия паровой машины, который не зависит от рабочего тела. Анализ самого текста допускает разные интерпретации и можно спорить, что думал сам Карно, но невозможно опираться на работу Карно для доказательства разногласий среди термодинамиков по поводу неравенства Клаузиуса.

Клаузиус и Томсон, без всякого сомнения, выступали за универсальность второго закона. Уффинк манипулирует их взглядами путем включения в рассмотрение по отдельности трех статей Клаузиуса и трех статей Томсона. Мол, их взгляды менялись и они противоречили сами себе. Все это выглядит нехорошо, поскольку есть много источников помимо статей, чтобы утверждать, что по мере разработки второго закона и связанного с ним неравенства Клаузиуса оба ученых пришли к выводу об универсальности второго закона и его связи со стрелой времени.

То же самое относится к Планку и Гиббсу. Уффинк признает, что Планк признавал универсальность неравенства Клаузиуса, но далее он утверждает, что выводы Планка не выдерживают тщательного анализа. С Гиббсом происходит следующее — Уффинк игнорирует взгляды самого Гиббса ('Он приводит довольно неясный аргумент в пользу такого вывода') и дает свою интерпретацию термодинамики Гиббса, когда универсальность неравенства Клаузиуса отрицается.

Теперь приведу цитату из заключения статьи, которая показывает исходную проблему Уффинка с пониманием термодинамики и объясняет зачем он затеял все это рассмотрение:

‘Часто говорят, что такое поведение термодинамических систем (т.е. приближение к равновесию) сопровождается увеличением энтропии и является следствием второго закона. Но на самом деле этой идее не хватает теоретического обоснования: для неравновесного состояния в целом не существует термодинамической энтропии — или температуры — напроць.’

Другими словами, цель таблицы заключалась в обосновании этого утверждения. Поглядите — термодинамики не знают, что творят, но это легко объясняется. Классическая термодинамика не в состоянии рассматривать неравновесные состояния; поэтому в ней не может быть и речи о необратимых процессах. Должен отметить, что нечто подобное можно периодически услышать — термодинамика есть термостатика и поэтому она ограничена лишь изучением равновесных состояний.

Ошибка подобных взглядов заключается в том, что классическая термодинамика дает критерий равновесия и этот критерий связан с неравенством Клаузиуса. Критерий равновесия был бы несостоятелен без рассмотрения неравновесных состояний и необратимых процессов. Именно это

обстоятельство придает неравенству Клаузиуса универсальность. В противном случае можно было бы себе представить систему, далекую от равновесия, в которой осуществлен вечный двигатель второго рода и которая поэтому никогда не достигнет равновесного состояния.

В то же время классическая термодинамика открывает путь к расчету энтропии системы в неравновесном состоянии. Представление о поле температур никак не противоречит классической термодинамике, а принцип локального равновесия дает возможность расчета энтропии в неравновесном состоянии. Эти вопросы рассматривались в том числе в работах Пуанкаре и Дюгема, где неравенство Клаузиуса было обобщено на случай поля температур (в настоящее время неравенство Клаузиуса-Дюгема).

Уффинк проигнорировал развитие классической термодинамики после Планка под предлогом, что он не может рассматривать последующие переформулировки второго закона за последующие 75 лет. Достаточно странное заявление, поскольку в сообществе классической термодинамики, существующем после Планка есть консенсус в универсальности неравенства Клаузиуса-Дюгема. Можно даже сказать так: неравенство Клаузиуса отождествляется со вторым законом, поэтому непонятно, про какие другие формулировки говорит Уффинк. При этом существует много прекрасных учебников термодинамики, где разъясняются трудные вопросы, возникающие при изучении термодинамики, в том числе те, над которыми ломает себе голову Уффинк.

Рассмотрение энтропии неравновесных состояний получило дальнейшее развитие в работах по неравновесной термодинамике. Уффинк дает смешное объяснение, почему все это можно проигнорировать:

‘В данном случае может возникнуть более интересная связь со стрелой времени. Результатом этой работы, похоже, стало большое количество школ, и поэтому я мало что могу сказать о ней. Для этого типа работ характерно то, что они сосредоточены на приложениях и уделяют сравнительно мало внимания основам и логической формулировке теории. Обычно утверждение о асимметричном по времени производстве энтропии постулируется. Вопрос о том, как следует определять энтропию неравновесного состояния, и доказательство того, что она существует и уникальна для всех неравновесных состояний, все еще по-видимому в значительной степени неисследованны.’

Я оставляю это заявление без комментариев. В контексте обсуждения статьи оно открывает путь к работам математиков по аксиоматике термодинамики, которые играют в аргументации Уффинка заметную роль. Перед этим несколько слов об обосновании неравенства Клаузиуса в современной термодинамике. Как уже говорилось, в его основе лежит утверждение о невозможности вечного двигателя второго рода. В случае тепловых машин из него доказывается неравенство Клаузиуса, а далее оно обобщается на все возможные физические

процессы. В этом случае главным обоснованием универсальности неравенства Клаузиуса является практика термодинамических исследований и практические приложения, разрабатываемые на их основе. Нельзя забывать, что классическая термодинамика активно используется на практике уже в течении более полутора веков. Вечный двигатель второго рода до настоящего время не был создан, это и дает основания полагать, что неравенство Клаузиуса универсально.

Возможно, что построение классической термодинамики не оптимально. Так, в нулевом законе термодинамике вводится понятие о термическом равновесии и вводится понятие практической температурной шкалы, а далее после введения второго закона термическое равновесие становится следствием второго закона. При этом второй закон также определяет абсолютную термодинамическую шкалу температур. Можно предположить, что такое построение вызывает вопросы и непонимание математиков. Также математики по всей видимости будут недовольны проведенным выше обоснованием универсальности неравенства Клаузиуса, поскольку ссылка на практику не выглядит для математиков убедительной.

Начну рассмотрение математиков с замечательной цитаты В. И. Арнольда. Уффинк приводит первое предложение, чтобы показать, какое безобразие творится в обычных курсах термодинамики. Я же приведу два предложения, поскольку второе объясняет первое:

‘Каждый математик знает, что невозможно понять ни один элементарный курс термодинамики. Причина в том, что термодинамика основана — как недвусмысленно провозгласил Гиббс — на довольно сложной математической теории, на контактной геометрии.’

Без второго предложения первое выглядит двусмысленно, но в таком виде все становится совершенно понятно. Сразу же можно сказать, что Уффинк не разбирается в классической термодинамике, поскольку наверняка он даже представления не имеет о контактной геометрии — в его статье она не упоминается. С другой стороны, должен признаться, что я также никогда не слышал о контактной геометрии, хотя всегда по простоте душевной полагал, что я неплохо понимаю термодинамику Гиббса.

Итак, Уффинк разбирает аксиоматизации Каратеодори и Либа&Ингвасона (Lieb&Yngvason) с целью показать, что у математиков отсутствует стрела времени. Появление работы Либа&Ингвасона в 1999 году показывает, что Каратеодори не справился с задачей, поэтому скажу только несколько слов про эту работу. Где-то в начале 2000-ых я ее открыл, увидел, что у них вводится пятнадцать аксиом, полистал и закрыл. Могу только сказать, что у них вначале в рассмотрение вводится энтропия, а только затем температура. В этом смысле построение по-видимому более логично, чем в общепринятом изложении классической термодинамики.

С другой стороны, мне непонятно, как интерпретировать представленные

результаты. Один вариант — результаты этой статьи обосновывают тот формализм, который уже успешно использовался на практике в течении длительного времени. Все остается без изменения, просто теперь математики доказали, что все правильно. Другой вариант — представленные результаты требуют изменения в существующей практике использования формализма классической термодинамики. В этом случае требуется указать на те уравнения, которые необходимо скорректировать. В самой статье, к сожалению, я не увидел ответа на эти вопросы.

Представим себе, что в аксиоматизации термодинамики математиками действительно не содержится стрела времени. Что из этого следует? Математики не доработали или же физики преувеличивают? В данном случае возникает интересный вопрос, что означает строгая формализация, которая по словам Уффинка отсутствует в классической термодинамике. Интересно отметить, что он посвятил целый раздел *‘Возможность, необратимость, временная асимметрия, стрелы и разрушения’*, связанный с терминологией в заключительной таблице (см. названия четырех столбцов выше). В то же время он ни сказал ни слова на тему, что такое строгая формализация в физике.

Поэтому в заключение озвучу мои измышления по этому поводу. Речь идет о взаимодействии трех групп людей и соответствующих трех категорий: математики (математические структуры), физики-теоретики (теории физики) и практики — инженеры, химики, физики-экспериментаторы (экспериментальные данные). В случае классической термодинамики есть сложившийся формализм на основе неравенства Клаузиуса и дифференциального исчисления функций многих переменных.

Важно отметить взаимодействие классической термодинамики с кинетикой и транспортными уравнениями (уравнение Фурье и Навье-Стокса). Классическая термодинамика не содержит кинетики и транспортных уравнений, но ученые изучающие кинетические явления и равновесное состояние работают вместе, они изучают одни и те же физические системы. Неравенство Клаузиуса подчеркивает единство физики — разные науки изучают одну систему, просто они дают ответы на разные вопросы.

Необходимо добавить наличие разногласий между разными учеными. Математики критикуют отсутствие строгости при переходе от одного уравнения к другому, физики-теоретики жалуются на разноречивость между разными физическими теориями, которые используются для решения той или иной задачи, физики-экспериментаторы на несовершенство измерительных приборов и невозможность измерять то или иное свойство, химики и инженеры на отсутствие перехода в существующем формализме к рассмотрению новой появившейся проблемы. При этом в каждой группе ученых идут свои внутренние споры, что такое строгость, что такое единая теория, какое уравнение следует использовать в конкретном случае.

Я не знаю, что может дать аксиоматизация классической термодинамики в таком случае. Отмечу, что я уважаю работу математиков и всегда по возможности старался использовать доступные математические формализмы для решения задач. Но изменение существующей традиции в использовании существующего формализма классической термодинамики представляется мне нелегкой задачей. В данном случае требуется совместная работа, а для этого следует вначале идентифицировать внутренние проблемы, существующие на данном этапе развития, и выделить среди них самые главные.

С моей точки зрения важность аксиоматизация классической термодинамики сильно преувеличена. По-моему, более важный вопрос связан с наличием флуктуаций. Их существование несколько подрывает неравенство Клаузиуса и было бы хорошо понять, что следует сделать в этом отношении. В существующей практике флуктуации при необходимости добавляются вручную после использования формализма классической термодинамики. В целом такое решение неплохое, оно работает, но может быть можно как-то улучшить ситуацию. Но вряд ли аксиоматизация классической термодинамики поможет в разрешении этого вопроса.

## Информация

Jos Uffink, *Bluff your way in the second law of thermodynamics*. Studies in History and Philosophy of Science Part B: Studies in History and Philosophy of Modern Physics 32, no. 3 (2001): 305-394.

Замечательное высказывание Арнольда (см. См. сайт [eoht](http://eoht)):

V. I. Arnold, *Contact geometry: The geometrical method of Gibbs's thermodynamics*, in Proc. Gibbs Symp (New Haven, CT), pp. 163-179, 1990.

## Обсуждение

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/350871.html>

### 13.12.2014 О возможности применения термодинамики к описанию неравновесных процессов

Мой комментарий из обсуждения с [a\\_gorb](#):

Заявления о неприменимости классической термодинамике к неравновесным процессам можно найти в учебниках, например у Базарова (И. П. Базаров, *Термодинамика*).

У Базарова и у Геннадия Федоровича Воронина (Г.Ф. Воронин. *Основы термодинамики*, 1987 г.) была дискуссия на эту тему на химическом факультете.

Базаров опубликовал книгу 'Заблуждения и ошибки в термодинамике', где само собой заблуждения были у классиков, а у остальных, включая Воронина — только ошибки. В ответ Воронин написал статью:

Воронин Г.Ф. *Заметки о качестве учебников по термодинамике*, Вестник Московского Университета. Химия 1997, том 38, N 2, с. 138-144.



## Клиффорд Труделл и классическая термодинамика

Обсуждение и критика позиции Труделла в отношении классической термодинамики, поскольку неравенство Клаузиуса играет важную роль в классической термодинамике. Сравнение с термодинамикой Пуанкаре.

Клиффорд Труделл (1919 - 2000) - известный американский физик и математик. Его достижения включают в себя новое направление развития неравновесной термодинамики (рациональная термодинамика). В этой заметке я рассмотрю позицию Труделла по отношению к классической термодинамике, с которой я не согласен.

Труделл считал, что развитие классической термодинамики в 19-ом веке пошло по неправильному пути. В 1971 году он прочитал краткий курс лекций '*Трагикомедия классической термодинамики*', в котором он обвинил основателей классической термодинамики в том, что они не объединили термодинамику с теорией теплопроводности Фурье.

В последующей книге '*Концепции и логика классической термодинамики как теории тепловых двигателей: строго построенная на фундаменте, заложенном С. Карно и Ф. Ричем*' Труделл изложил свое видение классической термодинамики, а затем на этой основе в книге '*Трагикомическая история термодинамики, 1822-1854*' более детально проанализировал работы по созданию классической термодинамики.

Проблема связана с неравенством Клаузиуса. Идеал физической теории Труделла приводит либо к неоправданным историческим ожиданиям, либо к построению упрощенной классической термодинамики, из которой выбрасывается важная часть. Отмечу, что Труделл известен чересчур эмоциональными высказываниями, например:

'Я расскажу об области, проклятой непониманием, нерелевантностью, затворничеством и неудачей: термодинамике в 19 веке.'

Это ни в коей мере не уменьшает заслуги Труделла как физика, просто показывает его характер. Итак, в центре внимания Труделла лежит второй закон термодинамики, выраженный неравенством Клаузиуса:

$$\text{Обратимый процесс} \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

$$\text{Необратимый процесс} \quad dS > \frac{dQ}{T_{\text{ex}}}$$

Идеал теории физики Труделла связан с аксиоматическим построении теории, когда аксиомы определяют связь теории с миром, а далее идут леммы и теоремы. Поэтому Труделл не приемлет вторую часть в виде неравенства, поскольку в этом случае с точки зрения математики не определена область значения и не проведено должное отличие между обратимым и необратимым

процессом. Можно согласиться, что неравенство выше выходит за рамки строгой математики, поскольку в классической термодинамике энтропии в необратимом процессе определена лишь в ряде случаев. Несмотря на это неравенство Клаузиуса сыграло и играет важную роль в классической термодинамике.

В неравновесной термодинамике неравенство раскрывается за счет введения энтропии неравновесного состояния. Важно отметить, что развитие формализма неравновесной термодинамики все еще продолжается и что даже рациональная термодинамика Трусделла не оказалась завершающей стадией. Это показывает, что невозможно себе представить создание такой теории в 19-ом веке. В двух последних книгах Трусделл поэтому выбирает другой путь, он обсуждает возможность создания классической термодинамики без использования неравенства.

Логика Трусделла похожа на рассмотрение классической термодинамики в статье Уффинка (см. предыдущий раздел) - классическая термодинамика содержит только равновесные / обратимые процессы и поэтому неравенство не имеет смысла. Разница в двух позициях в том, что Трусделл считал возможным создание неравновесной термодинамики (энтропия в необратимом процессе возрастает), в то время как Уффинк пренебрежительно отзывался о такой возможности. Трагикомедия в том, что Уффинк активно ссылается на авторитет Трусделла, для доказательства эфемерности неравенства в классической термодинамике и в то же время Уффинк не упоминает работы Трусделла по неравновесной термодинамике.

В книге *'Концепции и логика классической термодинамики'* Трусделл осуществил свой идеал классической термодинамики без неравенства Клаузиуса, при этом использована математика, доступная в 19-ом веке - это нужно Трусделлу для последующей книги про историю термодинамики. Было интересно посмотреть на реализацию этого замысла, отмечу логичность и последовательность изложения.

Правда, меня разочаровало использования термина время. Вначале мне показалось, что Трусделл говорит о физическом времени и я с интересом ожидал увидеть, каким образом Трусделл сможет использовать физическое время в равновесной термодинамике. На проверку время в рассмотрении Трусделла оказалось математическим параметром для построения параметрических кривых и циклов - Трусделл описывает равновесные процессы, когда тело в каждой точке пути находится в равновесном состоянии. Время в этом случае является лишь математическим способом соединить равновесные состояния в один путь.

По-моему, было бы более разумно использовать какой-то другой символ и другое понятие, поскольку выражение 'интервал времени' в этой книге Трусделла вызывает неправильные ассоциации. Отмечу, что определение  $\delta$  в

первой главе рассеивает все сомнения по поводу значения 'время', поскольку говорится об эквивалентности процессов при замене времени на другие значения - важно только то, что остается тот же самый путь.

Построение Трусделла по сути дела эквивалентно использованию квази-статического пути в классической термодинамике, хотя сам Трусделл решительно протестует против такого понятия. Разница в том, что Трусделл определил процесс формально на уровне математического построения. Можно сказать, что Трусделл создал строгое математическое построение варианта равновесной термодинамики, ограниченной процессами в тепловом двигателе. В то же время за пределами рассмотрения остались необратимые процессы и расчет равновесного состояния. Более того, трудно представить себе обобщение представленного формализма на включение химических и других процессов.

Один необратимый процесс тем не менее попал в книгу Трусделла - в главе 14 рассматривается дросселирование газов. Это показывает, что равновесные процессы в духе определений Трусделла могут быть необратимыми и что для ряда процессов неравенство Клаузиуса полностью определено. В ходе дросселирования газа энтропия возрастает, этот процесс необратим, но можно рассчитать энтропию для каждого состояния даже в рамках формализма Трусделла. Другой похожий пример, часто обсуждавшийся при развитии термодинамики - это теплообмен между двумя телами с разными температурами. Его нет в книге Трусделла, но его можно вполне реализовать в представленном формализме - это будет необратимый процесс, который будет сопровождаться возрастанием энтропии.

Несколько слов про последнюю книгу Трусделла, связанную с классической термодинамикой - *'Трагикомическая история термодинамики, 1822-1854'*. В ней Трусделл использует свой формализм из книги *'Концепции и логика классической термодинамики'* для разбора ключевых статей в становлении классической термодинамики. Эта книга произвела на меня неприятное впечатление. Несколько утрировано - Трусделл недоумевает, как же так, вся математика была известна, а ученые 19-ого века не смогли связать одно с другим и построить строгую теорию физики, которая воплотила бы в себя идеалы Трусделла. В конце концов история термодинамики закончилась неравенством Клаузиуса, которое с точки зрения идеала Трусделла не имеет права на существование.

Я бы сказал, что Трусделл неправильно оценивает соотношение между физикой и математикой. Так, с его точки зрения выражение 'вечный двигатель второго рода' не имеет смысла, поскольку нет четкого математического выражения этого понятия. По-моему, такое отношение к теории физики нельзя считать разумным. Вечный двигатель второго рода является полезным обобщением, без которого классическая термодинамика будет неполноценной. Конечно, употребление термина 'вечный двигатель второго рода' требует выхода за пределы строгой математики - оно опирается на знание инженерных

приложений и экспериментальной техники. На таком уровне знаний нет проблем с пониманием неравенства Клаузиуса. Оно появляется при рассмотрении ряда простых примеров, а далее выражает невозможность построения вечного двигателя второго рода.

Также Трусделл игнорирует роль проводимых экспериментов, игнорирует роль становления и развития тепловых машин - на главном месте для него стоит только математическая строгость. В то же время нельзя забывать, что для создания термодинамики требовалось отличить теплообмен при необратимом процессе расширения газов (дросселирование газов) и при обратимом изотермическом процессе. Так, эксперимент Гей-Люссака по необратимому расширению газа оставался загадкой до создания термодинамики. Сади Карно, Клайперон, Томсон и Клаузиус говорили о максимальном коэффициенте полезного действия для всех возможных тепловых машин, которые можно построить и в которых протекают необратимые процессы. Трусделл прав в том, что такое множество оставалось неопределенным с точки зрения математики, но с точки зрения физики, по-моему, все достаточно очевидно.

Для сравнения можно взять термодинамику Анри Пуанкаре. Пуанкаре также рассматривает историю создания классической термодинамики и признает, что создатели термодинамики не всегда были последовательны, что они далеко не всегда перечисляли используемые допущения, что не все выкладки можно признать правильными. Однако Пуанкаре не ругает своих предшественников, он исправляет неточности, вводит более строгое рассмотрение. Более того, математик Пуанкаре прекрасно уживался с инженером Пуанкаре. Меня поразила глава про обсуждение коэффициента полезного действия тепловых машин, настолько хорошо Пуанкаре разбирался в деталях их работы.

Пуанкаре нисколько не смущает неравенство Клаузиуса, он только указывает на его ограниченность и распространяет на случай температурных полей. Пуанкаре также расширяет использование термодинамики далеко за пределы тепловых машин - в его книге рассмотрены приложения: твердые тела, фазовые равновесия, фазовые диаграммы, химические равновесия, электрохимия, термоэлектричество. Во всех этих приложениях неравенство Клаузиуса играло немалую роль. Это в свою очередь показывает, что отсутствие математического формализма в духе Трусделла нисколько не мешало развитию классической термодинамики. Жаль, что Трусделл не проследил развитие термодинамики от 1855 года до введения им рациональной термодинамики.

Важно отметить, что Трусделл открыл работы Фредерика Рича (Frédéric Reech, 1805 - 1884), которые выпали из истории термодинамики. Согласно Трусделлу термодинамические потенциалы идут от Рича, хотя обычно их введение приписывается Франсуа Массье (François Massieu, 1832 - 1896). Кстати, Трусделл упоминает про возможность аксиоматизации термодинамики на уровне термодинамических потенциалов. Развитие классической термодинамики пошло именно этим путем, только практическое использование

термодинамических потенциалов по-прежнему опиралось на неравенство Клаузиуса.

### **Информация**

Clifford Truesdell, *The tragicomedy of classical thermodynamics*, Course held at the Department of Mechanics of Solid, 1971.

Clifford A. Truesdell, Subramanyam Bharatha. *The concepts and logic of classical thermodynamics as a theory of heat engines: rigorously constructed upon the foundation laid by S. Carnot and F. Reech*. 1977.

Clifford Truesdell, *The tragicomical history of thermodynamics, 1822–1854*. 1980.

### **Обсуждение**

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/353911.html>

# От неравенства Клаузиуса к обобщенной неравновесной термодинамике

Неравенство Клаузиуса-Дюгема. Феноменологические транспортные уравнения. Неравновесная термодинамика обобщенных потоков и сил. Рациональная термодинамика. Обобщенная неравновесная термодинамика.

Второй закон термодинамики содержит неравенство для необратимых процессов и это нарушает душевное спокойствие ряда физиков. Поэтому, по всей видимости, немало ученых называют классическую термодинамику термостатикой и они хотят разработать настоящую термодинамику, которая включит в себя время в явном виде и в которой неравенство изменится на равенство за счет включения производства энтропии внутри системы. Я всегда скептически относился к подобным идеям, поскольку классическая термодинамика дала четкий ответ на поставленный вопрос о превращении теплоты в работы, а также она позволила решать многие других задач, включая химические.

Время не входит в уравнения термодинамики, но есть кинетика и транспортные уравнения. Есть задачи, связанные с расчетом равновесного состояния и максимального коэффициента полезного действия, а есть задачи, связанные с протеканием неравновесных процессов во времени. Мне всегда был непонятен смысл создания единой науки, которая бы объединила и то, и другое, но из любопытства посмотрел на историю становления неравновесной термодинамики, которую можно разделить на следующие этапы:

- Неравенство Клаузиуса-Дюгема
- Феноменологические транспортные уравнения и первые шаги
- Неравновесная термодинамика обобщенных потоков и сил
- Рациональная термодинамика
- Обобщенная неравновесная термодинамика

## Неравенство Клаузиуса-Дюгема

В формулировке Рудольфа Клаузиуса второго закона появилось неравенство, которое вступало в силу для необратимых процессов. Историки пишут, что уже Клаузиус пытался включить дополнительные слагаемые, чтобы превратить неравенство в равенство, но в конце концов неравенство осталось неравенством.

У Клаузиуса неравенство было введено для тела с однородной температурой, поэтому по мере становления термодинамики встал вопрос, будет ли неравенство выполняться в общем случае наличия температурного поля. Более полное рассмотрение проведено в работах Пьера Дюгема и с тех пор в общем случае неравенство носит имя Клаузиуса-Дюгема. Следует отметить, что аналогичное рассмотрение присутствовало в работах Анри Пуанкаре, а Дюгем говорил об этом в своих работах.

При рассмотрении классической термодинамике иногда можно встретить утверждение, что классическая термодинамика неприменима к неравновесным процессам. Это не так, поскольку критерии равновесия включают в себя все процессы — максимум энтропии в изолированной системе ищется относительно всех возможных процессов, а неравенство Клаузиуса-Дюгема показывает это обстоятельство в явной форме. Отмечу, что при конкретном расчете равновесного состава можно обойтись понятием заторможенного равновесия без введения времени в явном виде, поскольку экстремум ищется относительно всех возможных виртуальных изменений в системе

### **Феноменологические транспортные уравнения и первые шаги**

Параллельно со становлением классической термодинамики в 19-ом веке были созданы феноменологические транспортные уравнения, которые выражались дифференциальными уравнениями с частными производными и которые содержали время в явном виде: уравнение теплопроводности Фурье, уравнение диффузии Фика и уравнение Навье-Стокса для потока жидкости.

Помимо этого были обнаружены явления, когда в ходе протекания диффузии возникал градиент температур. Также был обнаружен обратный эффект термодиффузии — градиент температур в растворе вызывал градиент концентрации. Сюда же можно отнести термоэлектрические явления. Это также способствовало желанию физиков найти единый подход для описания подобных явлений.

Уравнения с потоками энтропии появились в работах Г. Яумана (G. Jaumann, 1911) и Е. Лора (E. Lohr, 1926), но в то время никто не обратил на них внимание. Более важное значение в последующем развитии сыграли две работы Ларса Онзагера (также транскрипция Онсагер) в начале 1930-х годов. Онзагер ввел обобщенные потоки и обобщенные силы, а также записал поток как линейную комбинацию сил с феноменологическими коэффициентами. Далее он предположил, что матрица коэффициентов имеет симметричный вид (соотношения взаимности).

### **Неравновесная термодинамика обобщенных потоков и сил**

Карл Эккарт (Carl Eckart) в 1940 году объединил феноменологические транспортные уравнения вместе путем записи баланса энергии и баланса энтропии (потоки энтропии и производство энтропии). Аналогичные результаты были получены Йозефом Мейкснером (1943, Josef Meixner) и [Ильем Пригожиным](#) (1947). Возникла нидерландско-бельгийская термодинамическая школа неравновесной термодинамики — де Донде, И. Пригожин, С. де Гроот, К. Денбиг, П. Мазур и др.

В основу формализма положен принцип локального равновесия, обобщенные потоки и силы и соотношения взаимности Онзагера. Баланс энтропии достигается при объединении производства энтропии в неравновесных

процессах внутри системы с потоками энтропии на границе системы. Книга Пригожина и Кондепуди ‘*Современная термодинамика. От тепловых двигателей от диссипативных структур*’ хорошо передает состояние неравновесной термодинамики потоков и сил. В последней части книги излагается теория диссипативных структур, которые находятся вдалеке от равновесия.

С моей точки зрения объединение обычной и неравновесной термодинамики, как это сделано в учебнике Пригожина и Кондепуди, неоправданно. Возможно, что этот путь обеспечивает более гладкий переход к неравновесной термодинамике, но это достигается за счет введения производства энтропии на уровне равновесной термодинамики, когда остается непонятным как можно ее посчитать. Не думаю, что такой способ рассмотрения будет хоть как-то полезен для изучения классической термодинамики.

### **Рациональная термодинамика**

В 1963 и 1964 годах в работах Колмана и Нолла (Coleman and Noll) был выработан подход рациональной механики, который несколько лет позднее был назван Клиффордом Трусделлом (Clifford Truesdell III) рациональной термодинамикой. Следует отметить несколько вызывающий стиль Трусделла в его работах. Так в книге ‘*Трагикомическая история термодинамики (The Tragicomical History of Thermodynamics)*’ он чуть ли не обвиняет основателей классической термодинамики, что они проигнорировали уравнение теплопереноса Фурье при рассмотрении превращения теплоты в работу.

По всей видимости именно стиль работы Трусделла привел к оживленной перепалке. Приведу лишь два названия статей оппонентов Трусделла: ‘*Липовые аксиомы механики сплошных сред*’ (L. S. Woods) и ‘*Красные селедки и разные неопознанные рыбы в нелинейной механике сплошных сред*’ (R. S. Rivlin, красная селедка означает отвлекающий маневр в аргументации).

В книге Инго Мюллера рассказывается, что Трусделл считал себя настоящим физиком-теоретиком и поэтому его не интересовали эксперименты. Когда Трусделл приехал к Мюллеру с визитом, он сразу же попросил об одном одолжении — не показывать ему экспериментальные установки.

Как бы то ни было, трагикомедия термодинамики продолжилась и рациональная термодинамика ушла со сцены — см. пятый раздел в обзоре Мюллера и Вайса, он посвящен истории взлета и падения рациональной термодинамики.

### **Обобщенная неравновесная термодинамика**

Также ‘расширенная неравновесная термодинамика’ поскольку extended можно перевести и так, и так. Мне больше понравилось обобщенная.

Основные идеи. Отказ от принципа локального равновесия и переход к использованию градиентов полей, например градиента температуры. Коррекция



транспортных уравнений, поскольку в исходном виде они параболические, что приводит к бесконечно быстрой передаче сигнала. Карло Каттанео в 1948 году (Carlo Cattaneo) предложил способ изменить уравнение Фурье таким образом, чтобы сделать его гиперболическим. Это открыло путь для модификации других уравнений.

В обзоре Лебона и Жоу содержится список работ, связанных с развитием обобщенной неравновесной термодинамики, причем первые работы появились даже раньше рациональной термодинамики. В 1983 году проведена конференция, где произошел обмен информацией между разными группами. После этого развитие происходило в рамках двух направлений, одно из них связано со школой Льеж-Барселона (она включает в том числе Лебона и Жоу). Другой путь развития связан с Инго Мюллером и он представлен в обзоре Мюллера и Вайса.

Таким образом, существует спектр решений и развитие неравновесной термодинамики продолжается. Это хорошо видно из обзора Мюллера и Вайса, где получены результаты для одноатомного идеального газа и выражается надежда на возможность использования полученных уравнений в общем случае.

### **Информация**

Гельфер Я. М., *История и методология термодинамики и статистической физики*, 2-е изд., 1981, §22, *Развитие термодинамики неравновесных процессов*.

И. Пригожин, Д. Кондепуди. *Современная термодинамика. От тепловых двигателей от диссипативных структур*, 2002.

Georgy Lebon, D. Jou. *Early history of extended irreversible thermodynamics (1953–1983): An exploration beyond local equilibrium and classical transport theory*. The European Physical Journal H 40, no. 2 (2015): 205-240.

Ingo Müller, Wolf Weiss. *Thermodynamics of irreversible processes—past and present*. The European Physical Journal H 37, no. 2 (2012): 139-236.

### **Обсуждение**

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/349081.html>

## Релятивистская температура: Диссонанс Отта-Планка

Повышается ли температура движущегося тела или понижается. Приведены цитаты из обзора Ю. Г. Рудого о истории релятивистской термодинамики и из статьи Чжуана Лю про переписку Эйнштейна и фон Лауэ.

Макс Планк один из первых поддержал специальную теорию относительности Эйнштейна. В 1907 году Планк выпустил статью с построением релятивистской термодинамики. В этой версии температура движущегося тела уменьшалась, то есть, движущееся тело становилось холоднее. В том же году Эйнштейн познакомился с работой Планка, получил аналогичные результаты более простым путем и включил их в первый обзор по специальной теории относительности. В 1911 году Макс фон Лауэ (один из учеников Планка) издал первый учебник по специальной теории относительности, куда было включено рассмотрение релятивистской термодинамики в аналогичном виде с улучшенным доказательством.

Эта версия релятивистской термодинамики осталась без изменения до появления статей физиков Генриха Отта (Heinrich Ott, 1963 год) и Анри Арзелье (Henri Arzelès, 1965). В обеих статьях независимо друг от друга была предложена альтернативная версия релятивистской термодинамики, в которой температура движущегося тела повышалась, то есть, движущееся тело становилось горячее. После этого мнения физиков разделились и появилась лавина публикаций. Одни физики считали, что прав Планк, другие, что Отто, третьи, что температура является инвариантной, а четвертые предлагали использовать температуру только в собственной системе координат.

Самое интересное, что этой публичной полемике предшествовало обсуждение этого вопроса в переписке между Эйнштейном и фон Лауэ в 1952-1953 годах, которое в то время не вышло за рамки частного обмена взглядов. Эйнштейн получил от фон Лауэ версию нового учебника по специальной теории относительности и по ходу чтения Эйнштейн заметил, что есть хорошие аргументы в пользу повышения температуры движущегося объекта.

В обоих случаях не нашлось единственного верного решения. Большинство физиков пришло к мнению, что следует оставить температуру инвариантной. Тем не менее, обсуждение этого вопроса продолжается до настоящего времени, но уже без такого накала страстей. Ниже я без обсуждения технических деталей приведу цитаты из двух статей - из обзора Ю. Г. Рудого про историю релятивистской термодинамики и из статьи Чжуана Лю про переписку Эйнштейна и фон Лауэ.

Цитаты из статьи Ю. Г. Рудого - о истории релятивистской термодинамики:

'после появления фундаментальной работы Планка в 1907 г. и ее фактического одобрения Эйнштейном (получившего, кстати, результаты Планка независимым способом) эти результаты построения РТД

[релятивистская термодинамика] считались классическими и воспроизводились практически без изменений примерно каждые 10 лет в наиболее авторитетных монографиях по СТО.'

'Однако сам предмет РТД, по-видимому, рассматривался при этом как чисто академический и лишенный какого-либо реального физического интереса - чем иначе объяснить, что примерно за 50 лет на эту тему в мировой физической литературе появилось всего лишь около 30 работ (в среднем 0,6 работы в год)?'

'Статья Отта вызвала поистине «сход лавины»: за 4 года - с 1965 по 1968 гг. - по проблеме РТД было опубликовано не менее 70 работ (в среднем 12,6 работы в год), т. е. рост числа публикаций в год повысился в 20 раз (!) - вряд ли в истории физики найдется еще один подобный прецедент. Впрочем, к началу 1970-х годов «буря» улеглась так же внезапно, как и поднялась, - по-видимому, «стороны» исчерпали свои аргументы как в пользу теории Планка, так и в пользу теории Отта. Так и не придя к окончательному согласию, физическое сообщество решило просто снять этот вопрос, договорившись считать абсолютную температуру  $T$  тела релятивистским инвариантом  $T = T_0$ .'

'Таким образом, никакой «ошибки» ни у Планка, ни у Отта, конечно, нет, а есть лишь некоторый произвол в выборе условий для определения соответствующей температуры по Клаузиусу. Правда, не вполне ясен физический смысл этих условий - прежде всего в контексте принципа операциональности.'

'Главное, однако, состоит в том, что нет никаких разумных физических соображений в пользу того, что движущееся тело должно быть горячее (по Отту) или, напротив, холоднее (по Планку) покоящегося тела. Кроме того, измерение температуры является по своему смыслу локальной процедурой, так что физические условия для нее - в первую очередь, состояние теплового равновесия между телом и «термометром» - могут быть реализованы лишь в собственной системе отсчета.'

Из статьи Чжуана Лю про переписку Эйнштейна и фон Лауэ.

'27 января 1952 года Эйнштейн написал письмо Макс фон Лауэ, которое начиналось следующими словами: "Я не могу согласиться с вашей формулой для преобразования Лоренца поглощенной теплоты  $G$  (и температуры)".'

'Поводом для письма Эйнштейна послужило чтение недавно переработанной книги фон Лауэ по теории относительности. Из содержания письма следует, что Эйнштейн впервые увидел эту формулу в изложении фон Лауэ (по крайней мере, он никогда не обращал на нее должного внимания). Но, как мы вскоре узнаем, Эйнштейн был одним из

пионеров релятивистской термодинамики и ответственен за создание первой теории, неотъемлемой частью которой была та самая формула, против которой он возражал. Таким образом, здесь можно увидеть, как Эйнштейн, почти в конце своей карьеры атаковал то, что он сам (вместе с Планком) создал в начале этого столетия.'

'Эйнштейн даже не упомянул о своем собственном знании формулы, к которой он придрался. Из этого можно получить еще одно представление о гениальности Эйнштейна - он всегда хотел работать, исходя из первых принципов, с помощью простейшего мысленного эксперимента. То, что ранее было сделано для решения определенных проблем другими людьми или им самим, казалось ему совершенно неуместным.'

Ниже цитата из письма Эйнштейна 2 марта 1953 года, которое завершает обсуждение с Лауэ (Лауэ не согласился с этими доводами). Ср. с результатами обсуждения физиков в статье Рудого.

'Дорогой Лауэ. Мне становится неудобно при воспоминании нашего спора по поводу трансформации термодинамических понятий в форму специальной теории относительности. В самом деле, не существует убедительного метода в том смысле, что одно представление было бы просто "правильным", а любое другое - "неправильным". Можно только попытаться осуществить переход настолько естественно, насколько это возможно. Теперь я думаю, что ни твое предложение, ни мое не были оптимальными, но думаю, что точка зрения ниже на этот вопрос является наиболее подходящей. ... На самом деле речь идет о рассмотрении терминов температура и количество теплоты (точнее подводимой теплоты). Теперь я попытался понять под "температурой" измерение сопровождаемого термометра, т.е. рассматривать температуру также как инвариант.'

## **Информация**

Ю. Г. Рудой. *Роль Макса Планка в создании релятивистской термодинамики*. В сб. *Исследования по истории физики и механики*. 2009–2010 (ред. Г. М. Идлис). 2010, с. 59–91.

Liu, Chuang. *Einstein and relativistic thermodynamics in 1952: a historical and critical study of a strange episode in the history of modern physics*. *The British Journal for the History of Science* 25, no. 2 (1992): 185-206.

## **Обсуждение**

<https://evgeniirudnyi.livejournal.com/371157.html>