

# СТАНОВЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ

## Адольф Филиппов

Горизонты достижений современной физики необъятны. Нас восхищают успехи космонавтики в изучении Солнца и планет, а достижения ядерной физики по структуре элементарных частиц просто ошеломляют. Но так было не всегда. В зависимости от социально-экономических потребностей общества, приоритетными были разные области науки. Так, в период Великих географических открытий важнейшей была проблема навигации. С этой задачей блестяще справились Галилей и Ньютон, открывшие закон всемирного тяготения и общие закономерности механического движения. Ручной труд и гужевой транспорт феодализма требовали замены на более эффективные способы производства. Наступила "эпоха пара" с неизбежной необходимостью создать теорию теплоты и применить в тепловых двигателях.

Экспериментальные законы и теоретические положения молекулярно-кинетической природы теплоты составляют основу термодинамики. В наш «атомный век» эти положения не только ни устарели, но и находят широкое применение.

Гениев порождает время, но и они способны ускорять достижения времени. Целесообразно кратко рассмотреть биографии великих учёных - творцов науки о теплоте.



**М. В. Ломоносов**  
(1711 – 1765)

### *Михаил Васильевич Ломоносов*

Талант и целеустремлённость этого гения превратили его из безграмотного жителя поморского села в первого академика России. Раньше европейских учёных он объяснил природу молнии, обнаружил электрическое поле атмосферы при ясной погоде. Но главным научным достижением является формулировка закона сохранения энергии. Извечная отсталость российской жизни привела к тому, что приоритет в открытии великого закона был отдан Джоулю и Майеру. Вдумаемся в слова Ломоносова: "Все изменения в натуре случающиеся такого суть свойства, что ежели чего у одного тела убавится, присовокупится к другому. Правило это относится и к движению – если одно ускорится, то другое замедлится." К сожалению, Ломоносов не владел математическими методами и не выразил закон аналитически. Это относится также к формулировке основ молекулярно-кинетической теории теплоты. Как убеждённый атомист, он связывал процесс переноса теплоты с хаотическим движением атомов и молекул. Выходцам из России биография и труды Ломоносова хорошо известны, поэтому мы не будем рассматривать их подробно [4].



**Сади Карно**  
(1796 – 1832)

### *Николя Леонар Сади Карно [2]*

Родился в 1796 г. в семье наполеоновского министра Лазара Карно - крупного инженера, военачальника и математика. Сади получил домашнее образование, затем окончил Высшую Политехническую Школу -лучшее учебное заведение Франции, где его учителями были Ампер, Араго, Гей-Люссак, Пуассон. Далее, окончил Инженерную Школу и был направлен в инженерный полк. После реставрации монархии, семья подверглась гонениям. Отец эмигрировал, а Сади продолжил учёбу в Сорбонне, Колледж де Франс и Консерватории. В 1824 году вышла первая (и единственная) публикация Карно "Размышления о движущей силе огня и машинах", где он доказал, что КПД теплового двигателя не зависит от конструкции, а определяется только температурами нагревателя и холодильника. При этом наибольшую эффективность имеет цикл из двух изотерм и двух адиабат (цикл Карно). В этой же работе Карно сформулировал основные законы термодинамики - первое и второе Начала. Поэтому

Карно справедливо считается одним из основоположников теории теплоты (термодинамики). Умер Сади Карно в 36 лет от холеры. Глубокие теоретические положения Карно были подтверждены экспериментально Джоулем и Томсоном, а теория термодинамики была доведена почти до современного уровня Клаузиусом и Больцманом.



**Джеймс Джоуль**  
(1818 – 1889)

### *Джеймс Прескотт Джоуль [2]*

Английский физик, один из авторов закона сохранения энергии, родился в Солфорде в 1818 г. в семье владельца пивоваренного завода. Получил домашнее образование (учитель математики Дальтон). Опытным путем определил механический эквивалент теплоты (отличающийся от современного лишь на 0.7%!), создал электромагнитный двигатель, изучил тепловое действие тока (закон Джоуля–Ленца). Вместе с Робертом Майером признан автором закона сохранения энергии. Любопытно, что дискуссия активно обсуждалась научным сообществом – за Джоуля голосовали Стокс, Томсон, Фарадей, за Майера – Тимирязев, Гельмгольц, Клаузиус. Признан

Майер. Джоуль активно совершенствовал технические средства научных экспериментов. Им созданы амперметр, вольтметр, холодильник.

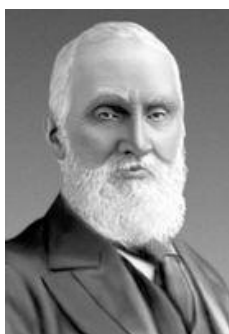


**Рудольф Юлиус Клаузиус**  
(1822 – 1888)

### *Рудольф Юлиус Клаузиус [2]*

Немецкий физик, математик, механик родился в 1822 г. в Кёслине. Окончил Берлинский университет и был приглашен в Берлинскую Королевскую Академию, затем работал профессором Берлинского и Вюрцбургского университетов. Одновременно с Джоулем, Гельмгольцем и Ренкиным Клаузиус завершил создание термодинамики. Особенно велик его вклад в математическую интерпретацию термодинамических процессов. Он ввел понятие новой функции состояния – энтропии – во Второе начало термодинамики, а также понятие "идеальный газ", длина свободного пробега молекул и др., создал количественную теорию фазовых переходов.

др., создал количественную теорию фазовых переходов.



**Уильям Томсон**  
(1824 – 1907)

### *Уильям Томсон (лорд Кельвин)*

Известный английский физик Уильям Томсон (лорд Кельвин) родился в 1824 г. в Белфасте в семье учителя математики. Уже в 10 лет поступил в университет Глазго, затем учился в Кембриджском университете и стажировался в Париже в лаборатории физики. В 22 года Томсон стал профессором математики в Глазго, затем 53 года возглавлял кафедру. Он был талантливым педагогом и физиком-экспериментатором. При консультациях по прокладке межконтинентального кабеля связи он создал эхолот, морской компас и гальванометр. Но главная заслуга Томсона как физика заключалась в изучении тепловых процессов в газах, разработка холодильных машин и введении шкалы абсолютной температуры.



**Людвиг Больцман**  
(1844 – 1906)

### *Людвиг Больцман*

Этот выдающийся австрийский учёный, основоположник статистической физики и теории термодинамики родился в Вене в 1844 г. в семье акцизного чиновника. Окончил Венский университет, где его учителями были Стефан и Лошмидт. Работал в г. Граце профессором математики и физики, затем стал директором физического института.

Его работы охватывают фундаментальные проблемы молекулярно-кинетической теории газов и статистической интерпретации второго

начала термодинамики. Он установил связь энергии молекул с температурой и связь энтропии с вероятностью микросостояний термодинамической системы. Огромное прикладное значение имеет установленный Больцманом и Стефаном закон связи интегрального потока излучения чёрного тела с температурой. Больцман вёл светский образ жизни, читал лекции во многих странах Европы и Америки. Он был избран членом Австрийской и Российской Академий наук. В конце жизни Больцман подвергался критике за теорию хаоса. Окончил жизнь самоубийством в возрасте 62 года.

Творчество указанных учёных, естественно, не охватывает всех достижений термодинамики. Их идеи были развиты в дальнейшем. Так, Уиллард Гиббс [3] был создателем статистической теории теплоты, из которой вытекает квантовая статистическая физика. Введённый им метод термодинамических потенциалов [1], позволил теоретически обосновать первое и второе начала термодинамики.

Исторически первым разделом термодинамики были опытные (феноменологические) законы – "начала" [3]. **Нулевое начало** (название связано с его более поздним введением в физику) гласит, что изолированная термодинамическая система со временем самопроизвольно переходит в тепловое равновесие и остаётся в нём как угодно долго. **Первое начало** есть закон сохранения энергии и утверждает, что теплота и работа переходят одна в другую в строго определённых соотношениях и не исчезают бесследно. Второе начало характеризует направление перехода теплоты от горячего тела к холодному в соответствии с ростом энтропии. **Третье начало** (теорема Нернста) постулирует, что все термодинамические процессы вблизи абсолютного нуля температуры протекают без изменения энтропии.

Фундаментальное уравнение Гиббса. Все феноменологические законы установлены опытно, и являются постулатами. Их строгое физическое обоснование дано в рамках самостоятельного раздела науки – статистической физики (в том числе современной квантовой физики).

Математический аппарат современной термодинамики весьма сложен, поэтому мы ограничимся рассмотрением основных количественных параметров и главных исходных уравнений.

Основными термодинамическими параметрами являются:

- Теплота (по Джоулю) это энергия, способная переходить от одного тела к другому.
- Энергия это способность совершать работу.
- Параметры состояния: температура, давление, объём, масса, число молекул и их скорость.
- Термодинамические потенциалы: энтропия, энтальпия, свободная энергия Гельмгольца, термодинамический потенциал Гиббса, химический потенциал.

Основные понятия термодинамики:

- Термодинамическая система
- Термодинамический процесс – изменение параметров системы
- Равновесные и неравновесные процессы
- Обратимые и необратимые процессы

Связь между параметрами выражается уравнениями состояния.

Процессы: изотермический, изобарный, изохорный, адиабатный, политропный.

Математический аппарат термодинамики:

- Первое начало
- Второе начало
- Уравнения состояния идеального и реального газов
- Закон распределения скоростей молекул
- Уравнение молекулярно–кинетической теории
- Термодинамические циклы
- Законы излучения чёрного тела
- Уравнение теплопроводности
- Уравнения движения

Если учесть, что к перечисленному перечню понятий и разнообразию математического аппарата нужно добавить глубокие исследования фазовых переходов, то мы приходим к выводу, что термодинамика является обширным, хорошо разработанным разделом теоретической и экспериментальной физики.

Главным стимулом для развития термодинамики послужило создание тепловых двигателей, которые превращают тепловую энергию в механическую работу. Их действие основано на первом и втором началах термодинамики [4].

Как известно, по характеру преобразования энергии выделяют два типа тепловых машин – тепловых двигателей и холодильных машин. Главными элементами двигателей являются нагреватель и холодильник. В машинах происходит прямое преобразование тепла в работу. Необходимым условием здесь служит разность температур нагревателя и холодильника. Теплота передаётся холодильнику, а часть её превращается в работу. Отношение полученной работы к затраченному теплу является коэффициентом полезного действия машины. Первой из них принято считать машину Т. Сэйвери для откачки воды в шахтах (1689 г.). Затем последовали для тех же целей машины Папена (1690 г.), Ньюкомена, Эванса (1786 г.), Лейпольда (1726 г.) и других. В современном понимании это были не двигатели, а тепловые насосы. Не окончен спор о приоритете первого парового двигателя между Иваном Ползуновым (1765 г.) и Уаттом (1769 г.).

Указанные изобретения были сделаны мастерами и инженерами задолго до создания теории двигателей С. Карно (1822 г.). Разработав теорию круговых процессов, Карно показал, что КПД двигателя не зависит ни от конструкции, ни от рабочего топлива, а определяется только разностью температур нагревателя и холодильника. Из второго начала термодинамики следует, что в силу неизбежных потерь (увеличение энтропии системы) КПД не может быть равным 100%. В реальных условиях он не превышает 30–40%. Любопытно заметить, что попытки создать "вечный двигатель" (с КПД 100%) предпринимаются умельцами до наших дней несмотря на то, что Парижская Академия Наук ещё в 1860 году решила не рассматривать такие проекты...

В основе любого двигателя лежит принцип кругового процесса или цикла. Сейчас известно более 20 циклов работы двигателей внутреннего сгорания. В частности, двигатель Ванкеля без поршневой группы. Эффективность работы двигателя определяется характером кругового процесса. Теоретически наибольшую эффективность или КПД имеет цикл Карно, образованный двумя изотермами и двумя адиабатами с двумя тактами сжатия и разрежения рабочей смеси. Автомобильные карбюраторный и дизельный двигатели имеют КПД соответственно 30% и 40 %.

Как отмечалось, термодинамика включает раздел науки на границе физики и физической химии – теорию фазовых переходов. После введения Гиббсом в теорию фазовых переходов метода термодинамических потенциалов (в частности, химического потенциала) появилось огромное число работ по анализу однофазных и многофазных систем газов, жидкостей и твёрдых тел. Современный обзор таких исследований представлен в книге И. А. Ансельма [2]. В качестве примера рассмотрим фазовые переходы воды [2,3]. Аналитическое описание часто представляют графически в виде фазовых диаграмм равновесного состояния системы.

Привычное для нас вещество – вода обладает многими аномальными свойствами. Найдено 66 необъяснимых свойств воды при фазовых переходах. Фазовая диаграмма строится по кривым зависимости испарения, конденсации пара, сублимации модификаций льда и воды от температуры и давления. Точки пересечения таких кривых соответствуют стабильному состоянию нескольких фаз. Так, вода, пар и лёд находятся в равновесии при температуре тройной точки (273,16 К и 610 Па). Критическая точка соответствует состоянию, когда исчезает различие жидкости и пара (647,3 К и 22 МПа), лёд может находиться в 15 аллотропических состояниях. Особенно важными для многих технологических решений являются фазовые диаграммы сплавов. В принципе, они позволяют создавать сплавы с заранее заданными свойствами.

Наряду с решением многих научных и технических проблем, термодинамика позволила решить некоторые фундаментальные проблемы естествознания [1].

### *Теория теплорода*

Попытки объяснить физическую природу теплоты относятся к античности. Наиболее убедительной была гипотеза Лавуазье о теплоте как следствии перетекания от одного тела к другому особой жидкости- теплорода. Постулировалось, что теплород является невесомой и неуничтожимой жидкостью без цвета и запаха. Главным его свойством считалась способность перетекать от горячего тела к холодному, перенося теплоту. Сейчас эта гипотеза кажется наивной, но с начала 18 века она признавалась многими учёными, поскольку могла объяснить многие свойства теплоты. В частности, разное нагревание тел объяснялось их различными теплоёмкостями.

Гипотеза теплорода была опровергнута молекулярно-кинетической теорией теплоты как теоретическими (Ломоносов, Бэкон, Кеплер, Бойль) так и экспериментальными исследованиями (Д. Бернулли, Б. Томсон). Стало ясным, что теплота – это не вид материи, а вид энергии.

### *Температура абсолютного нуля*

Развитие наук и совершенствование технологий в 19 веке требовало чёткого физического представления о температуре и стандарта шкалы для её измерения. В рамках молекулярно-кинетической теории температура как функция состояния системы является мерой кинетической энергии хаотического движения молекул. Следовательно, нуль температурной шкалы должен соответствовать нулевой скорости частиц. Такая температура названа абсолютным нулём. Формальным критерием этого состояния является равенство нулю энтропии. По теореме Нернста абсолютный нуль недостижим, поскольку такое состояние противоречит законам классической термодинамики. Однако, для практики необходимо было создать шкалу температур. Такая система отсчёта температуры была создана Кельвином и введена международными стандартами. За нуль этой шкалы принята температура тройной точки фазовой диаграммы воды равная 273,16 градусов Кельвина. Таким образом, любые температуры выражаются положительными числами. В физических экспериментах получены температуры близкие к абсолютному нулю, т.е. условия, при которых законы классической термодинамики неприменимы. Вблизи абсолютного нуля наблюдаются аномальные (с классической точки зрения) явления сверхпроводимости и сверхтекучести. В квантовой термодинамике открыто новое явление – "конденсат Бозе-Эйнштейна". Это распределение неразличимых частиц с целочисленным спином -бозонов- подчиняющихся статистике Бозе-Эйнштейна при температурах близких к абсолютному нулю. Весьма интенсивные исследования последних десятков лет приводят к гипотезам о том, что конденсат Бозе-Эйнштейна является вероятным компонентом темновой материи во Вселенной.

В заключение можно подчеркнуть, что современная термодинамика, как классическая, так и квантовая представляют собой важнейший раздел естествознания с фундаментальной теорией и с выдающимися экспериментальными достижениями. Её методы и технологии применяются во многих областях науки, кажушимися порой далёкими от физики такими как биология, медицина, генетика, теория изменений климата.

### **Источники**

1. ru.wikipedia.org Термодинамика – Википедия.
2. Льюис М. История физики. Мир, М., 1970, 464 с.
3. Ансельм А. И Основы статистической физики и термодинамики. Санкт-Петербург, Москва, ЛАНЬ, 2007, 423 с.
4. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика от тепловых двигателей до диссипативных структур – М., Мир, 2002, 401 с
5. Ревко П. С. Введение в историю науки и техники. Таганрог, Изд. Кучма, 2010, 268 с.
6. Филиппов А. Х. Термодинамика атмосферы. В кн. Учение об атмосфере. Иркутск, СИПЭУ 2006, 147 с.
7. Мордвинов В. И., Латышева И. В. Теория климата. Иркутск. ИГУ 2013, 187 с.