ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

САДИ КАРНО — В. ТОМСОН-КЕЛЬВИН
Р. КЛАУЗИУС — Л. БОЛЬЦМАН
М. СМОЛУХОВСКИЙ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
И С ПРЕДИСЛОВИЕМ
А. К. ТИМИРЯЗЕВА

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА — 1934 — ЛЕНИНГРАД

НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
—П.К.Т.П.—

~~483/9~~
1934 г.

ПРОВЕРКА
VII ГНБ 1949

ПРОВЕРЕНО
1936 г. № 65616

С НО

СВЕРЕНО

СОДЕРЖАНИЕ

А. К. ТИМИРЯЗЕВ Предисловие 5

С. КАРНО

Размышление о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу

Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу 17

Перевод С. Ф. ФРИША

Примечания В. Р. БУРСИАНА и Ю. А. КРУТКОВА 62

Р. КЛАУЗИУС

Механическая теория тепла

Перевод В. Н. ФИШМАНА

Математическое введение. О механической работе и энергии, об операциях над неинтегрируемыми дифференциальными уравнениями 73

Глава I. Первое начало механической теории тепла или принцип эквивалентности теплоты и работы 89

Глава II. Об идеальных газах 104

Глава III. Второе начало механической теории тепла 126

Глава IV. Измененная форма второго начала или принцип эквивалентности превращений 144

Примечания А. К. ТИМИРЯЗЕВА 158

В. ТОМСОН-КЕЛЬВИН

1. О динамической теории теплоты с численными выводами, полученными на основе джоулевского эквивалента тепловой единицы и наблюдений Реньо над водяными парами 161
2. О механическом действии лучистой теплоты или света. О власти одушевленных существ над материей. О полезных для человека источниках механической работы 175
3. О проявляющейся в природе общей тенденции к рассеянию механической энергии 180

Перевод В. С. ГОХМАНА

Примечания А. К. ТИМИРЯЗЕВА 183

Л. БОЛЬЦМАН

Лекция по теории газов

Глава I. § 3—8 189

§ 14. Возражения против применения статистического метода в теории газов 223

Перевод А. М. КОРЕНЕВОЙ

Примечание А. К. ТИМИРЯЗЕВА 227

СОДЕРЖАНИЕ

М. СМОЛУХОВСКИЙ

Исследования о брауновском движении и молекулярной статистике
1. Несколько примеров брауновского молекулярного движения под влиянием внешних сил 231
2. Молекулярная статистика эмульсий и ее связь в брауновском движении 244
3 Молекулярно-теоретические исследования по вопросу об обращении термодинамически необратимых процессов и о повторении анормальных состояний 263
4. О брауновском молекулярном движении под влиянием внешних сил и его связи с обобщенным уравнением диффузии 285

Примечания проф ФЮРТА к статьям СМОЛУХОВСКОГО 293

Перевод В. С ГОХМАНА

Примечания А. К. ТИМИРЯЗЕВА 311

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый вниманию читателей сборник посвящен второму принципу термодинамики в его историческом развитии, причем особенное внимание уделено его статистическому истолкованию. Так как основная задача сборника заключается в том, чтобы читатель по первоисточникам мог ознакомиться с развитием одного из основных законов современного естествознания и притом сделать это с возможно меньшей затратой труда, мы умышленно в некоторых частях брали не первые оригинальные труды самих основателей второго начала термодинамики, а ими же самими составленные обзоры более позднего периода, которые в смысле изложения отличаются бо́льшими достоинствами по сравнению с оригинальными статьями, появлявшимися в текущей журнальной литературе, и изучение которых сопряжено с бо́льшими трудностями.

Поэтому мы изложение второго принципа в его классической формулировке взяли из сочинения Клаузиуса «Механическая теория тепла», представляющего составленное им самим более систематическое изложение его собственных работ, появлявшихся в Анналах Поггендорфа. Точно так же статистическое истолкование второго принципа термодинамики, предложенное Больцманом, дается в сборнике в той форме, в которой Больцман изложил этот вопрос в своих знаменитых лекциях по теории газов.

История второго принципа термодинамики представляет одну из интереснейших страниц истории науки. Едва ли можно найти другую область нашей науки, в которой с такой удивительнейшей ясностью выступала бы связь самой отвлеченной области, так называемой «чистой» науки с развитием производительных сил.

Толчком к изучению вопросов, связанных со вторым принципом термодинамики, послужило широкое распространение паровых машин, последовавшее за промышленной революцией конца XVIII в. Здесь любопытно то, что удачные опыты с паровой машиной производились уже в конце XVII в., но до 80-х гг. XVIII в. паровая машина не двигала вперед промышленной революции и не вызывала потока научных исследований, которые бы разъясняли вопрос о превращении тепла в работу. Промышленная революция началась с создания механизмов, заменявших в производстве человеческие руки.

«Создание исполнительных механизмов, или рабочих машин, собственно, сделало паровую машину необходимою, а потому возможною. И только при этих условиях паровая машина сделалась орудием промышленной революции. Как скоро человек, вместо того чтобы обрабатывать при помощи инструмента предмет труда, служит лишь двигательной силой при рабочей машине, существование двигательной силы в форме человеческих мускулов становится совершенно случайным, и человек всегда может быть заменен ветром, падающей водой, паром и т. д.»

(*Маркс*, Капитал, т. I гл. XIII.)

В свою очередь, когда паровая машина, став орудием промышленной революции, стала распространяться с гигантской быстротой, на очередь были выдвинуты вопросы ее усовершенствования, которые не могли быть решены без глубоких теоретических исследований в области теории тепла. Что эти события шли именно в такой последовательности, ясно сознавали сами основатели второго принципа термодинамики.

В замечательном сочинении Карно (перевод этого сочинения приводится в нашем сборнике), где дается первая, еще весьма несовершенная, попытка сформулировать то, что теперь носит название второго принципа термодинамики, ясно выражена мысль, почему надо было поставить вопрос о теории тепла в порядок дня тогдашней науки.

«Изучение этих машин чрезвычайно интересно, так как их значение весьма велико и их распространение растет с каждым днем. Повидимому им суждено сделать большой переворот в цивилизованном мире». «Несмотря на работы всякого рода, предпринятые относительно паровых машин, несмотря на удовлетворительное состояние, в которое они теперь приведены, их теория весьма мало подвинута и попытки их улучшить почти всегда руководились случаем».

Далее, в 50-х гг. XIX в., когда второй принцип термодинамики сложился в работах Клаузиуса в ту форму, в какой он известен сейчас, мы встречаемся с теми же мыслями. Так у Клаузиуса в гл. V его сочинения «Механическая теория тепла» читаем мы следующие замечательные строки:

«Наши взгляды на природу и свойства тепла теперь известны под названием «механической теории тепла». Первым толчком к изменению этих взглядов послужил известный факт, что тепло можно использовать для получения механической работы. Поэтому можно заранее ожидать, что возникшая таким путем теория, в свою очередь, должна бросить новый свет как раз на это применение тепла Найденные новые положения должны в особенности дать возможность высказать обоснованное суждение об отдельных машинах, осуществляющих это применение тепла,—суждение в том смысле осуществляют ли они поставленную им цель и насколько они способны к дальнейшему усовершенствованию»

Почти одновременно с Клаузиусом второй принцип термодинамики развивался Вилиамом Томсоном (Кельвином).

Этими работами, можно сказать, завершается период развития классической термодинамики в наиболее существенной своей части. Основной недостаток методологического характера этих классических работ состоит в том, что вся теория разрабатывалась чисто описательным путем. Второй принцип формулировался как обобщение опыта, причем его физический смысл оставался невыясненным. Точно так же оставались совершенно невыясненными пределы его приложимости. На этой почве в качестве вывода получился закон рассеяния энергии и, как следствие его, — «тепловая смерть» вселенной. Таким образом несомненные успехи науки, вследствие недостаточно ясных формулировок, были использованы как опора для религиозных предрассудков

Энгельс в своих заметках в «Диалектике природы» дает ключ к объяснению этих недочетов в методологической структуре исследований, приведших ко второму закону термодинамики, в следующих замечательных словах:

«Проблема не решена, а только *поставлена*, и это преподносится как решение».

(*Энгельс*, Диалектика природы, стр. 9.)

В чем должно заключаться решение? А в том, чтобы объяснить, почему энергия рассеивается. Чтобы объяснить, почему тепловая энергия отличается от других форм энергии. Все это возможно было сделать после того, как тепловую энергию стали рассматривать как форму движения.

«Если мы знаем, в какое количество механического движения превращается определенная масса теплового движения, то мы еще ничего не знаем о природе теплоты, как бы необходимо ни было изучение этих превращений для исследования этой природы теплоты. Рассматривание ее как формы движения — это последний триумф физики».

(*Энгельс*, Диалектика природы, стр. 19.)

Уже много лет спустя, после того как были написаны эти слова, развилось и достигло весьма значительных размеров реакционное понятное движение в науке, связанное с именами Маха и Оствальда, пытавшееся, выражаясь словами Энгельса, заставить всех и каждого признать, что сама постановка задачи есть уже и ее решение. Это течение боролось против всяких попыток объяснить природу тепла. Однако, если мы присмотримся к трудам созидателей классической термодинамики, мы увидим, что все они одновременно с классической термодинамикой разрабатывали кинетическую теорию материи, т. е. ту ветвь науки, которая рассматривает тепло как форму движения. Так, Клаузиус был не только одним из созидателей классической термодинамики, но и одновременно одним из основателей кинетической теории. То же относится и к Томсону-Кельвину. Наконец Виллард Гиббс, труды которого по термодинамике усиленно пропагандировал Оствальд (в чем его большая заслуга), является в то же время автором замечательного сочинения «Элементы статистической механики как рациональная основа термодинамики». Что эта связь была не случайной, свидетельствует следующее, весьма ценное, признание самого Клаузиуса.

«В первом томе этой книги, развивая основы механической теории тепла, мы оставили без рассмотрения вопрос о том, какой вид движения может нам объяснить тепловые явления. Все выведенные в первой части книги заключения основываются на нескольких общих положениях, правильность которых можно доказать, не делая никаких предположений о природе тепла... Но мои исследования были не настолько свободны от побочных мыслей, связанных с гипотезой (о природе тепла) Существует врожденная потребность нашего ума связывать общие понятия со специальными представлениями. Вот почему, уже в самом начале моих работ по теории тепла, я пытался дать себе отчет о состоянии движения внутри горячего тела. Я составил себе по этому вопросу определенное представление, которым я пользовался при различных исследованиях и вычислениях еще до опубликования моей первой работы (по теории тепла)».

(*Clausius*, Mechanische Wärmetheorie, III B., p 1.)

Конечно в этом вопросе играла роль не «врожденная потребность ума», а необходимость при сколько-нибудь серьезном исследовании доводить исследование до такой ступени, когда выступает наружу вся действительная цепь причин и следствий. Без этого поставленная задача не может считаться решенной, хотя бы только даже в первом приближении.

В работах Больцмана второй принцип термодинамики получил статистическое истолкование. Только применение статистики позво-

лило вскрыть специфическую особенность тепловых явлении. Клаузиус и Больцман в одинаковой мере применяли к учению о тепле уравнения механики, но только Больцман впервые в ясной форме осознал, что основные законы теории тепла опираются не на одну только механику. Поскольку в любой системе, состоящей из громадного числа молекул, — уравнения механики должны быть дополнены условиями, определяющими положения и скорости молекул в какой-либо момент времени, принимаемый за начальный, и поскольку этих данных мы не знаем, постолько нам необходимы статистические исследования, которые бы позволяли нам оперировать с этими начальными условиями и выводить из них то общее, что мы находим в этих системах независимо от различий в начальных условиях. Именно это исследование, основанное на статистике, в соединении с законами классической механики, и определяет качественное своеобразие тепловых явлений и характеризует их необратимость.

Статистический прием исследования молекулярных движений в руках Больцмана привел к настоящему объяснению второго принципа термодинамики, вскрыл пределы приложимости этого закона и нанес сокрушающий удар теории «тепловой смерти».

На чем, спрашивается, основывались выводы, приводящие к «тепловой смерти» вселенной? Исключительно на прямолинейном применении классической формулировки второго принципа термодинамики и на отсутствии учета пределов приложимости этого принципа.

Остановим наше внимание на том, как получаются эти выводы.

Пусть мы имеем нагреватель температуры T_1 (абсолютная температура) и холодильник температуры T_2, пусть, кроме того, мы имеем обратимую машину Карно, работающую с помощью идеального газа; тогда можно показать, что количество тепла Q_{12}, взятое у нагревателя, так относится к количеству Q_{43} тепла, отданному холодильнику, как $T_1 : T_2$, т. е. мы имеем:

$$\frac{Q_{12}}{Q_{43}} = \frac{T_1}{T_2}, \qquad (\textit{Клаузиус}, \text{ гл. III}). \qquad (1)$$

Предположим теперь, что у нас имеется еще другая машина, которая, быть может, работает лучше, чем наша машина Карно, и пусть она берет у того же нагревателя количество тепла Q_{12}' и отдает тому же холодильнику Q_{43}'. Так как первая машина работает с помощью идеального газа, то

$$Q_{43} = RT_2 \lg \frac{V_3}{V_4},$$

где V_3 и V_4 — начальный и конечный объемы при изотермическом сжатии газа и при температуре T_2, и по этой причине мы всегда можем подобрать цикл Карно так, чтобы $Q_{43} = Q_{43}'$

Теперь предположим, что вторая машина (с неизвестным нам рабочим веществом, но, по предположению, работающая даже лучше, чем машина Карно) переводит тепло в работу W', равную $Q_{12}' - Q_{43}'$, а первая машина идет в обратном направлении и поглощает работу W равную $Q_{12} - Q_{43}$, и в то же время берет у холодильника тепло в количестве Q_{43} и отдает нагревателю Q_{12}

В результате всего процесса нагреватель отдает $Q_{12}' - Q_{12}$, холодильник не отдает и не получает, так как $Q_{43}' = Q_{43}$ и, кроме того, мы имеем избыток работы $W' - W$, равной $Q_{12}' - Q_{12}$. Если $W' - W > 0$, то $Q_{12}' - Q_{12} > 0$, но это явно противоречит второму принципу термодинамики, так как означает, что некоторое количество тепла берется у нагревателя и нацело переводится в работу и никаких иных изменений при этом в нашей системе не происходит, а машина или, вернее, комбинация машин действует периодически. Если бы такой процесс был возможен, мы имели бы типичный случай вечного двигателя второго рода, т. е. могли бы, например, использовать тепло океана, нацело переводя его в работу.

Предположение $W' - W < 0$ ведет к $Q_{12}' - Q_{12} < 0$. Но если машина (вторая) обратима, то и это невозможно, так как, заставив первую машину (машину Карно) итти в прямом направлении, т. е. поглощать тепло и давать работу, и вторую, заставив поглощать работу и отдавать нагревателю тепло, — мы изменим знак неравенства; нагреватель будет отдавать тепло Q_{12}' и получать Q_{12}, т. е. придем к рассмотренному уже случаю.

Однако если вторая машина необратима, то приведенный нами сейчас случай возможен. В самом деле: $W' - W < 0$ означает, что система машин получает работу извне, а $Q_{12}' - Q_{12} < 0$ показывает, что нагреватель получает тепло, т. е., следовательно, некоторое количество работы перешло нацело в тепло, что всегда возможно.

Итак, для необратимых процессов возможно $Q_{12}' - Q_{12} < 0$ и так как $Q_{43} = Q_{43}'$, то, следовательно, $\frac{Q_1'}{Q_2'} \leqslant \frac{Q_1}{Q_2}$ или, на основании (1), $\frac{Q_{12}'}{T_1} < \frac{Q_{43}'}{T_2}$, что можно написать также в виде:

$$\frac{Q_{12}'}{T_1} - \frac{Q_{43}'}{T_2} \leqslant 0. \tag{2}$$

Если мы теперь будем количество тепла обозначать, включая в обозначение и знак, то (2) можно написать так:

$$\frac{Q_{12}'}{T_1} + \frac{Q_{34}''}{T_2} < 0. \tag{3}$$

Уравнение (3) можно обобщить, как показал Клаузиус (гл. IV), на любой необратимый процесс. Тогда (3) принимает вид

$$\int \frac{\delta Q}{T} < 0. \tag{4}$$

Предположим теперь, что в изображенном уравнением (4) процессе мы из некоторого состояния A переходим с помощью необратимых процессов к состоянию B, и затем обратно — из B возвращаемся в A с помощью ряда обратимых процессов. Тогда (4) можно изобразить последовательно следующим образом:

$$\int_{A\ \text{необр}\ B} \frac{\delta Q}{T} + \int_{B\ \text{обр}\ A} \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad \text{или} \quad \int_{A\ \text{обр}\ B} \frac{\delta Q}{T} > \int_{A\ \text{необр}\ B} \frac{\delta Q}{T}, \tag{4'}$$

но для обратимого процесса $\frac{\delta Q}{T} = dS$ (*Клаузиус*, гл. IV) Поэтому (4′) принимает вид:

$$S_b - S_a \geqslant \int \frac{\delta Q}{T} \tag{5}$$

или для бесконечно малых процессов

$$dS \geqslant \frac{\delta Q}{T}. \tag{6}$$

Представим себе, что все тела, между которыми происходит обмен теплом, включены в нашу систему, тогда процесс будет адиабатным и тогда $\delta Q = 0$ и отсюда же, как следствие,

$$dS \geqslant 0. \tag{7}$$

Из этого условия именно и вытекает принцип возрастания энтропии и принцип, что энтропия вселенной стремится к своему максимуму, после чего никаких преобразований энергии уже не будет.

Ошибка этого заключения состоит в том, что уравнение (7) подразумевается как нечто абсолютное.

Больцман показал, что если рассматривать тепло как форму движения, т. е. рассматривать как движение огромного числа молекул, из которых построены все тела, находящиеся вокруг нас и в нас самих, то закон возрастания энтропии есть вывод, основанный на теории вероятности.

Из этого вовсе не следует, что процессы, при которых энтропия уменьшается, абсолютно невозможны. Закон возрастания энтропии, с точки зрения Больцмана, означает только то, что любая система в течение огромных периодов времени находится в состоянии, близком к своему тепловому равновесию, и что промежутки времени, в течение которых эта система находится в состоянии, далеком от максимального значения энтропии, составляют исчезающе малую часть по сравнению с теми периодами, в течение которых энтропия близка к своему максимуму. Но отсюда следует, что если мы рассмотрим промежутки времени достаточно большие, то эти состояния, хотя и мало вероятные с точки зрения теории вероятности, не только могут наступить, но должны наступить.

Эта точка зрения на второй принцип термодинамики была высказана Энгельсом еще задолго до работ Больцмана в его старом введении к «Диалектике природы».

«Но здесь мы вынуждены либо обратиться к помощи творца, либо сделать тот вывод, что раскаленный сырой материал для солнечной системы нашего мирового острова возник естественным путем, путем превращений движения, которые *присущи от природы* движущейся материи и условия которых должны, следовательно, быть снова произведены материей (хотя бы после миллионов миллионов лет) более или менее случайным образом, но с необходимостью, присущей и случаю».

Эта программа, намеченная Энгельсом, теперь осуществилась в работах Больцмана и Смолуховского. Два возражения, которые были выдвинуты против взглядов Больцмана, были успешно отражены самим Больцманом.

Первое возражение, выдвинутое еще Лошмидтом, состояло в следующем. Пусть мы имеем газ, и пусть состояние этого газа не соответствовало в начальный, рассмотренный нами момент состоянию равновесия, определяемому условием максимума энтропии или, что то же самое, не соответствовало максвелловскому распределению скоростей. По теории вероятностей следует, что газ очень скоро придет к состоянию равновесия, характеризуемому максвелловским распределением скоростей. Вот в этом пункте как раз мы и подходим к противоречию. *В самом деле, пусть в данный момент, т. е. когда наступило максвелловское распределение, скорости всех молекул изменили свои знаки. Мы получим состояние газа столь же вероятное, как и то, которое было только что перед тем.* Следовательно, мы вообще будем иметь столько же случаев распределения газа с данными скоростями, какие имели место при наступлении максвелловского распределения скоростей в нашем примере, и столь же часто будем иметь распределение скоростей, в котором все скорости имеют прямо противоположные значения. Но в этом втором случае мы должны вернуться неизбежно к начальному состоянию, в котором энтропия была меньше. Другими словами, энтропия будет столь же часто возрастать, как и убывать.

Больцман разрешил это противоречие следующим образом. Если мы изменим все скорости на обратные, то мы действительно, идя обратным ходом, придем к состоянию, отличающемуся от такого, при котором энтропия будет близка к своему максимуму, но вопрос в том, сколько времени это продлится? Достигнув состояния, далекого от состояния равновесия, мы очень скоро, по законам вероятности, перейдем снова в область таких состояний, где энтропия будет близка к максимуму, что и будет продолжаться в течение длительного промежутка времени, так что и в этом случае пребывание системы в состояниях, далеких от максимума энтропии, будет весьма кратковременным.

Второе возражение было выдвинуто Пуанкаре и Цермелло. Оно состоит в следующем. Согласно Больцману, всякое, хотя бы и мало вероятное, состояние должно повторяться. Следовательно, если мы дадим двум порциям газа, скажем, кислороду и азоту продиффундировать друг в друга, то рано или поздно они должны снова разделиться.

Больцман ответил на это возражение тем, что подсчитал, как велика вероятность, при которой молекулы внутри некоторого объема газа вернутся почти в точности на те же места, которые они занимали в некоторый определенный момент. Вероятность эта оказалась настолько малой, что *практически* она мало чем отличается от невозможности.

Однако и это можно было возразить следующим образом. В огромном большинстве случаев нам совершенно не важно, что именно те же самые молекулы вернулись на те же самые места. Если на их месте будут другие молекулы и они будут иметь те же самые скорости, то макроскопически, т. е. в масштабе, доступном непосредственному наблюдению, мы получим то же самое событие, какое получилось бы, если бы на свои места вернулись те же самые молекулы, которые когда-то там были. Таким образом данное макроскопическое событие может

быть осуществлено огромным числом способов, огромным числом микроскопически различных группировок из очень большого числа молекул. Поэтому мало вероятные события, по теории Больцмана, могли бы даже происходить чаще, чем думал Больцман, и чаще, чем это на самом деле бывает.

Ответ на этот вопрос дают замечательные работы Смолуховского Смолуховский как раз выработал методы подсчета вероятности для ряда макроскопических, мало вероятных событий и указал, как можно эту теорию проверить на имеющемся уже экспериментальном материале. Так Смолуховский показал, что если мы будем изучать под микроскопом изменения числа броуновских частиц, видимых в определенном участке поля зрения, скажем, для случая, когда среднее число частиц будет $\nu_0 = 1{,}55$ (этот случай соответствует одному ряду наблюдений Сведберга), то можно по теории подсчитать, через сколько времени мы будем наблюдать 0, 1, 2, 3, 4, 5 или 6 частиц (см. настоящий сборник работы Смолуховского). Подсчитанные таким образом промежутки времени можно сопоставить с тем, что вытекает из данных опыта. До 4 частиц данные опыта и вычислений хорошо совпадают, для 5, 6 и 7 общее время наблюдений было коротко, так как на протяжении 518 наблюдений Сведберга число 6 встречается два раза, а 7 только один раз.

Что показывают эти числа? Если мы в данную часть поля зрения, где происходит подсчет (при среднем значении $\nu_0 = 1{,}55$ для всего препарата), поместим, скажем, 5 частиц, то этот избыток «концентрации» путем диффузии в ближайшее же время «выравняется». Будет ли этот процесс необратимым? На это Смолуховский дает ответ: ни да ни нет. Процесс будет обращающимся. В самой природе движения заложены условия, при которых число 5 будет появляться через определенные промежутки времени. Но пойдем дальше, возьмем число частиц равным 10. Оказывается, что число 10 будет повторяться один раз в несколько месяцев. Однако таких явлений мы не наблюдали, но могли бы наблюдать, если бы автоматически регистрировали числа появляющихся частиц на фотографической ленте. Для этой цели опыт пришлось бы вести в течение 1—2 лет, и для подтверждения теории надо было бы еще продлить эту регистрацию, так как пришлось бы собрать хотя бы около десятка таких повторений числа в 10 частиц.

Таким образом и этот случай диффузии мог оказаться для нас обращающимся. Наконец, если мы подсчитаем, как часто появляются в поле зрения 17 частиц (при среднем числе $\nu_0 = 1{,}55$), то мы получим следующий ответ: один раз в 50 000 лет!

Ясно, что *для нас* этот процесс необратим. Если бы мы поместили в поле зрения искусственно 17 частиц, то пришлось бы ждать 50 000 лет, пока «сами собой» частицы соберутся в этом же месте (это, конечно, будут другие) в том же числе.

Ясно, что эти работы в полной мере выясняют всю относительность понятия необратимого процесса. Ясно также, что эти работы в корне подрывают так называемую теорию «тепловой смерти». По этой причине работы Смолуховского имеют громадное философское значение. Отсюда ясно, что реакционное идеалистическое течение в современной

физике, возглавляемое некоторыми весьма крупными представителями теоретической физики с Джинсом и Эддингтоном во главе, не будучи в состоянии противопоставить хоть какое-либо возражение против работ Больцмана и Смолуховского, попросту замалчивают эти работы, заявляя, что против теории «тепловой смерти» не было выдвинуто наукой ни одного возражения.

Ввиду огромного методологического значения, какое представляют работы Смолуховского, мы даем в настоящем сборнике перевод всех его основных работ, касающихся вопроса о связи обратимых и необратимых процессов, опустив две, менее существенные, работы, касающиеся некоторых деталей. Эти работы снабжены переводом примечаний проф. Фюрта, являющегося одним из продолжателей и последователей Смолуховского. Они впервые были напечатаны в издании «Оствальдовских классиков».

В заключение остановимся на краткой характеристике всех приводимых в настоящем сборнике работ.

Первая работа — работа Карно «Размышление о движущей силе огня» представляет большой интерес как первая попытка подойти к тем закономерностям, которые составляют содержание второго принципа термодинамики.

Любопытно, что Карно получил в основном правильные результаты, хотя имел ошибочные взгляды на природу тепла. Перевод исследования Карно и примечания перепечатываются в том виде, как они были напечатаны в первом издании 1923 г. под редакцией и с примечаниями проф. В. Р. Бурсиана и проф. Ю. А. Круткова.

Далее следуют четыре главы из «Механической теории тепла» Клаузиуса, где излагаются основы термодинамики; ввиду того что у Клаузиуса в главах, посвященных второму принципу, много ссылок на первые главы, где даются математическое введение и изложение первого принципа, мы даем перевод первых четырех глав полностью. Изложение Клаузиуса отличается необыкновенной ясностью и ни в каких примечаниях не нуждается.

Почти одновременно с Клаузиусом разработкой основ термодинамики занимался один из крупнейших физиков XIX в., а именно — Виллиам Томсон (Кельвин). Мы приводим отрывок из его большой статьи «Динамическая теория тепла» и две небольшие статьи, связанные с вопросом о рассеянии энергии. Томсон, в отличие от Клаузиуса, особенно подчеркивает ту мысль, что второй принцип термодинамики отражает процесс рассеяния энергии. Именно в этом и заключается существенная особенность данного Томсоном истолкования второго принципа термодинамики. В смысле изложения работы Томсона написаны далеко не так ясно, как у Клаузиуса. По существу работы Томсона представляют в значительной своей части сейчас лишь исторический интерес.

Так как вопрос о связи энтропии и вероятности является центральным вопросом статистического истолкования, то мы в настоящем сборнике приводим § 3—8 гл. I из книги Больцмана «Лекции по кинетической теории газов», где дается в наиболее простой и ясной форме изложение классических работ самого Больцмана.

В качестве приложения мы приводим § 14 из статьи Больцмана и Набля (появившейся после смерти Больцмана), взятой из т. V «Энциклопедии математических наук», где в очень сжатой форме подводится итог работам Больцмана в рассматриваемой области.

Наконец последняя часть сборника посвящена работам Смолуховского, устанавливающим с исчерпывающей полнотой пределы приложимости второго принципа в его классической формулировке и вскрывающим всю относительность наших обычных представлений о необратимых процессах.

Медленное распространение взглядов Смолуховского можно объяснить лишь тем, что они в корне пресекают те реакционные, идеалистически-поповские течения, которые усиленно распространяются сейчас в Западной Европе и Америке, и задача которых с помощью подогревания теории «тепловой смерти» и полного игнорирования достижений современной науки заставить фальсифицированную таким путем науку стать «служанкой теологии» (Ancilla theologiae).

САДИ КАРНО

РАЗМЫШЛЕНИЯ О ДВИЖУЩЕЙ СИЛЕ ОГНЯ И О МАШИНАХ, СПОСОБНЫХ РАЗВИВАТЬ ЭТУ СИЛУ

воду и подымать уголь*. Во вторую очередь надо поставить услугу, оказанную производству железа как благодаря широкой замене дров углем как раз в тот момент, когда естественные запасы древесного топлива приходили к концу, так и благодаря машинам всякого рода, применение которых позволила или облегчила тепловая машина.

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.

Надежное плавание паровых кораблей можно рассматривать как совершенно новое искусство, обязанное тепловой машине. Тепловая машина позволила установить правильное и быстрое сообщение через морские проливы и по большим рекам Старого и Нового Света. Она позволила пройти через дикие страны, куда еще недавно можно было едва проникнуть, позволила принести плоды цивилизации в такие точки земного шара, где их иначе пришлось бы ждать еще долгие годы. Плавание с помощью тепловых машин сближает в некотором роде наиболее отдаленные нации. Паровая машина связывает народы земли, как если бы они все жили в одном и том же месте. В самом деле, уменьшить продолжительность, утомительность, ненадежность и опасности путешествий, разве это не значит уменьшить расстояние? ** [2]

Тепловая машина, как и большинство человеческих изобретений, родилась из почти бесформенных попыток, приписываемых различным людям; истинный же автор остается неизвестен. Но не в этих попытках заключается существенная часть открытия, а в последовательных усовершенствованиях, которые привели тепловую машину в ее современный вид. Приблизительно такое же расстояние отделяет первый прибор, развивавший силу расширения пара, от современной машины, какое отделяет первый плот, построенный людьми, от многопалубного корабля.

Если честь открытия должна принадлежать той нации, в которой оно получило рост и развитие, то здесь, в этой чести, нельзя отказать Англии: *Савери*, *Ньюкомен*, *Смитсон*, знаменитый *Уатт*, *Вульф*,

---

* Можно утверждать, что в Англии, со времени изобретения тепловых машин, добыча угля удесятерилась. Приблизительно то же имеет место относительно добычи меди, олова и железа. Действие, которое тепловая машина произвела полвека тому назад на копи Англии, ныне повторяется на серебряных и золотых рудниках Нового Света, — рудниках, которые сокращались изо дня в день главным образом, благодаря неудовлетворительному действию машин, откачивающих воду и поднимавших руду.

** Мы говорим, уменьшить опасности путешествий в самом деле, если употребление тепловых машин на корабле и представляет некоторые опасности, впрочем весьма преувеличиваемые, то они с избытком искупаются возможностью всегда держаться на посещаемом и хорошо известном пути и противостоять усилиям ветра, когда он несет корабль на берег, мель или рифы

(Woolf), *Треветик* (Trevetick) и некоторые другие английские инженеры являются истинными создателями тепловой машины; в их руках она прошла через все последовательные ступени усовершенствования. Естественно, что изобретение появляется и особенно развивается там, где в нем имеется наибольшая потребность.

Несмотря на работы всякого рода, предпринятые относительно паровых машин, несмотря на удовлетворительное состояние, в которое они теперь приведены, их теория весьма мало подвинута и попытки их улучшить почти всегда руководились случаем.

Часто поднимали вопрос: ограничена или бесконечна движущая сила тепла* [3], существует ли определенная граница для возможных улучшений, граница, которую природа вещей мешает перешагнуть каким бы то ни было способом, — или, напротив, возможны безграничные улучшения? Также долгое время искали и ищут теперь, не существует ли агентов, предпочтительных водяному пару, для развития движущей силы огня; не представляет ли, например, атмосферный воздух в этом отношении бóльших преимуществ. Мы ставим себе задачу подвергнуть здесь эти вопросы внимательному рассмотрению.

Явление получения движения из тепла не было рассмотрено с достаточно общей точки зрения. Его исследовали только в машинах, природа и образ действия которых не позволяли ему принять того полного развития, на которое оно способно. У подобных машин это явление сказывается в извращенном и неполном виде; поэтому трудно узнать его основы и изучить его законы.

Чтобы рассмотреть принцип получения движения из тепла во всей его полноте, надо его изучить независимо от какого-либо механизма, какого-либо определенного агента; надо провести рассуждения, приложимые не только к паровым машинам, но и ко всем мыслимым тепловым машинам** каково бы ни было вещество, пущенное в дело, и каким бы образом на него ни производилось воздействие.

Машины, не получающие движения от тепла, а имеющие двигателем силу человека или животных, падение воды, поток воздуха и т. д., могут быть изучены до самых мелких деталей посредством теоретической механики. Все случаи предвидены, все возможные движения подведены под общие принципы, прочно установленные и приложимые при всех обстоятельствах. Это — характерное свойство полной теории. Подобная теория, очевидно, отсутствует для тепловых машин. Ее нельзя получить, пока законы физики не будут достаточно расширены и достаточно обобщены, чтобы наперед можно было предвидеть результаты определенного воздействия теплоты на любое тело.

Мы будем в последующем предполагать знание, хотя бы приблизительное, различных частей, составляющих обычную паровую машину.

---

* Мы употребляем здесь выражение «движущая сила», чтобы обозначить полезное действие, которое может дать двигатель. Это действие всегда возможно свести к поднятию груза на определенную высоту; оно имеет, как известно, измерением произведение из груза на высоту, на которую груз поднят.

** Мы различаем здесь паровые машины и тепловые машины вообще: последние могут употреблять любой агент, например водяной пар или что-нибудь другое, для развития движущей силы.

Поэтому мы считаем излишним объяснять, что такое топка, паровой котел, паровой цилиндр, поршень, холодильник и т. д.

Получение движения в паровых машинах всегда сопровождается одним обстоятельством, на которое мы должны обратить внимание. Это обстоятельство есть восстановление равновесия теплорода [4], т. е. переход теплорода от тела, температура которого более или менее высока, к другому, где она ниже. В самом деле, что происходит в паровой машине, находящейся в движении? Теплород, полученный в топке благодаря горению, проходит через стенки котла, дает рождение пару и с ним как бы соединяется. Пар увлекает его с собой, несет сперва в цилиндр, где он выполняет некоторую службу, и оттуда в холодильник, где, соприкасаясь с холодной водой, пар сжижается. Холодная вода холодильника поглощает в конечном счете теплород, полученный сгоранием. Она согревается действием пара, как если бы была поставлена непосредственно на топку. Пар здесь только средство переноса теплорода; он выполняет ту же роль, что и при отоплении бань паром, с той только разницей, что здесь его движение становится полезным.

В процессах, которые мы описали, легко узнать восстановление равновесия теплорода, его переход от тела более или менее нагретого к телу более холодному. Первое из этих тел — сожженный в топке воздух, второе — вода холодильника. Восстановление равновесия теплорода происходит между ними, если не полностью, то, во всяком случае, отчасти, так как, с одной стороны, сожженный воздух, выполнив свою роль, побыв в соприкосновении с котлом, уйдет в трубу с температурой более низкой, чем та, которую он получил при сгорании, и, с другой — вода холодильника, ожижив пар, удалится из машины с температурой более высокой, чем она имела первоначально.

Возникновение движущей силы обязано в паровых машинах не действительной трате теплорода [5], *а его переходу от горячего тела к холодному*, т. е. восстановлению его равновесия, — равновесия, которое было нарушено некоторой причиной, будь то химическое действие, как горение, или что-нибудь иное. Мы увидим, что этот принцип приложим ко всем машинам, приводимым в движение теплотой.

Согласно этому принципу, недостаточно создать теплоту, чтобы вызвать появление движущей силы: нужно еще добыть холод; без него теплота стала бы бесполезна. В самом деле, если бы вокруг нас были тела только такие же горячие, как и топка, каким бы образом можно было сконденсировать пар? Куда бы его деть, раз он получен? [6] Не следует думать, что его можно, как это практикуется в некоторых машинах *, выбросить в атмосферу: атмосфера не приняла бы его. Она принимает его в обычных условиях, потому что выполняет роль большого холодильника, потому что она находится при более низкой температуре: иначе она была бы им вскоре заполнена или, вернее, была бы насыщена им еще раньше **. Повсюду, где существует разность темпе-

---

* Некоторые машины высокого давления выбрасывают пар в атмосферу вместо того чтобы его конденсировать: их употребляют, главным образом, там, где трудно получить достаточный приток холодной воды для конденсирования.

** Существование воды в жидком состоянии, обязательно предполагаемое здесь, так как без нее паровые машины не могли бы действовать, возможно только

ратур, повсюду, где возможно восстановление равновесия теплорода, возможно получение движущей силы. Водяной пар есть одно из средств обнаруживать эту силу, но не единственное: все тела природы могут быть применены для этого; все тела способны к изменению объема, к сжатию и расширению при действии тепла и холода; все способны при изменении своего объема побеждать некоторые сопротивления, и, таким образом, развивать движущую силу. Твердое тело, например железный стержень, переменно нагреваемый и охлаждаемый, увеличивается и уменьшается в длине и может двигать тела, прикрепленные к его концам. Жидкость, попеременно нагреваемая и охлаждаемая, увеличивается и уменьшается в объеме и может побеждать более или менее значительные препятствия, мешающие ее расширению. Газообразная жидкость способна к большим изменениям объема при изменении температуры: если она находится в сосуде, который может расширяться, например в цилиндре с поршнем, то она произведет значительные движения. Пары всех тел, способных переходить в газообразное состояние — алкоголя, ртути, серы и т. д. — могут исполнять ту же роль, что и пары воды. Водяной пар, попеременно нагреваемый и охлаждаемый, мог бы производить движущую силу, как и постоянные газы, т. е. не возвращаясь в жидкое состояние. Большинство этих средств было предложено, многие даже испробованы, хотя до сих пор и без заметного успеха.

Мы показали, что в паровых машинах движущая сила происходит благодаря восстановлению равновесия теплорода: это имеет место не только для паровых машин, но для всех тепловых машин, т. е. для всех машин, где теплород является двигателем. Очевидно теплота может быть причиной движения только тогда, когда она заставляет тела изменять объем или форму; эти изменения происходят не от постоянства температуры, но именно вследствие переменного действия тепла и холода: чтобы нагреть какое-либо тело, надо иметь более теплое тело, чтобы его охладить — более холодное. Необходимо отнять теплород у первого из этих тел для передачи второму через посредство промежуточного вещества. Это-то и означает восстановить, или, по крайней мере, стараться восстановить равновесие теплорода.

Здесь уместно задать себе следующий, одновременно любопытный и важный, вопрос: неизменна ли по величине движущая сила тепла, или она меняется вместе с агентом, с помощью которого она развивается, с промежуточной средой, выбранной как орудие действия теплоты?

при давлении, способном мешать воде испаряться, а именно — давлении равном или превосходящем упругость пара при данной температуре. Если подобного давления не производилось бы атмосферным воздухом, то в одно мгновение развился бы водяной пар в количестве достаточном, чтобы производить то же давление, и все время нужно было бы преодолевать это давление, чтобы выбрасывать пар из машины в новую атмосферу. Это равносильно преодолеванию упругости, которая остается у пара после конденсирования в обычном способе.

Если бы на поверхности земного шара царствовала очень высокая температура, какая без сомнения существует внутри него, то все воды океанов были бы в виде пара в атмосфере и не имелось бы ни одной капли в жидком состоянии.

Ясно, что этот вопрос может быть сделан только для заданного количества тепла* и для заданной разности температур. Например пусть тело A поддерживается при температуре 100°, а другое тело B — при температуре 0°, и спрашивается, какое количество движущей силы может быть получено при переносе определенного количества теплорода (например того, которое необходимо, чтобы расплавить 1 *кг* льда) от первого из этих тел ко второму; спрашивается, будет ли это количество движущей силы обязательно ограниченным, меняется ли оно с веществом, употребляемым для ее проявления, представляет ли водяной пар в этом отношении более или менее значительные преимущества перед парами алкоголя, ртути, перед постоянным газом или каким-либо другим веществом.

Мы попытаемся ответить на эти вопросы с помощью установленных выше понятий.

Очевидно само собой, как выше указано, или по крайней мере становится очевидным после размышления о расширении, производимом теплотой, следующее: *повсюду, где имеется разность температур, может происходить возникновение движущей силы* [7]. Обратно, повсюду, где можно затратить эту силу, возможно образовать разность температур, возможно нарушить равновесие теплорода. Удар, трение тел, разве это не суть средства поднять их температуру, привести их в более теплое состояние, чем окружающие предметы, нарушить равновесие теплорода там, где это равновесие прежде существовало? То, что температура газообразных жидкостей повышается при сжатии и понижается при разрежении, есть результат опыта. Вот верное средство изменять температуру тел и нарушать равновесие теплорода столько раз, сколько вздумается, посредством одного и того же тела. Водяной пар, употребленный обратным образом, чем его употребляют в паровых машинах, можно рассматривать как средство нарушать равновесие теплорода [8]. Чтобы в этом убедиться, достаточно внимательно продумать, каким образом получается движущая сила действием теплоты на водяной пар.

Представим себе два тела A и B, поддерживаемые оба при постоянной температуре, причем температура A выше температуры B: эти два тела, которым можно отдавать теплоту и брать ее не меняя их температуры, будут служить двумя бесконечными резервуарами теплорода. Мы назовем первое нагревателем, второе — холодильником.

Если мы хотим получить движущую силу, перенося определенное количество тепла от тела A к телу B, то можно поступать следующим образом:

1. Отнять теплород от тела A для образования пара, т. е. заставить выполнить это тело роль топки или, вернее, металла, из которого сделан котел в обыкновенных машинах; мы предполагаем, что пар образуется как раз при температуре тела A.

---

* Мы считаем здесь излишним объяснять, что такое количество теплорода или количество тепла (мы употребляем оба выражения без различия), ни описывать, как эти количества измеряются калориметром. Мы также не объясняем, что такое скрытая теплота, температура, теплоемкость и т. д.: читатель должен знать эти понятия из изучения элементарных сочинений по физике и химии.

2. Впустить пар в расширяющийся сосуд, как, например, цилиндр с поршнем; объем сосуда увеличится, а вместе с тем увеличится объем и пара. Расширившийся пар понизит свою температуру, как это случается со всеми упругими жидкостями [9]; предположим, это разрежение велось до тех пор, пока температура не станет равняться температуре тела B.

3. Сконденсировать пар, соприкасая его с телом B и производя на него одновременно постоянное давление, покуда он окончательно не превратится в жидкость. Тело B выполнит здесь роль воды холодильника, с той только разницей, что оно конденсирует пар, не смешиваясь с ним и не меняя своей температуры *.

Операции, которые здесь описаны, могут быть проведены в одном направлении или в обратном. Ничто не препятствует образованию пара с помощью теплорода тела B и при температуре этого тела, сжатию его так, чтобы он нагрелся до температуры тела A, и, наконец, конденсации его в соприкосновении с этим телом и продолжению сжатия до полного ожижения.

Нашими первыми операциями одновременно получалась движущая сила и производился перенос теплорода от тела A к телу B; обратными операциями одновременно затрачивалась движущая сила и возвращался теплород от тела B к телу A. Но если действовать тем и другим образом и тем же количеством пара, и нет никаких потерь ни в движущей силе, ни в теплороде, то количество движущей силы, произведенной в первом случае, будет равно тому, которое было затрачено во втором, и количество теплорода, прошедшее в первом случае от тела A к телу B, будет равно количеству возвратившегося во втором случае от тела B к телу A; можно делать бесконечное число операций этого рода, так что, в конце концов, не будет ни произведенной движущей силы, ни перехода теплорода от одного тела к другому.

Значит, если бы существовали средства более выгодные для использования тепла, чем те, которыми мы пользовались, т. е. если бы было возможно каким бы то ни было методом получить от теплорода большее количество движущей силы, чем мы получили первой серией наших операций, то стоило бы только употребить часть этой силы для возвра-

---

* Можно было бы удивиться, что тело B, будучи при той же температуре, как пар, может его ожижить: строго говоря, это, конечно, невозможно, но так как малейшая разность в температуре вызовет конденсацию, то этого достаточно, чтобы сохранить правильность наших рассуждений. Совершенно также в дифференциальном исчислении достаточно, чтобы пренебрегаемые величины можно было рассматривать как бесконечно убывающие, по отношению к величинам, сохраняемым в уравнении, чтобы быть уверенным в правильности результата. Тело B сгущает пар, не меняя своей температуры. это следует из нашего предположения, ибо мы приняли, что это тело поддерживается при постоянной температуре. От него отнимают столько теплорода, сколько ему приносит пар. В таком состоянии находится металл холодильника, если конденсирование пара происходит подведением снаружи холодной воды, как это прежде делалось у многих машин. Также может находиться вода в резервуаре на постоянном уровне, если с одной стороны ее утекает столько, сколько притекает с другой.

Можно даже представить себе, что тела A и B сами собой остаются при постоянной температуре, хотя бы они теряли или приобретали определенные количества тепла. Если, например, тело A было бы паром при температуре его ожижения и тело B — льдом при температуре замерзания, то, как известно, эти тела могли бы отдавать и принимать теплород, не меняя температуры.

щения указанным методом теплорода от тела B к телу A, от холодильника к нагревателю, как первоначальное состояние было бы восстановлено; можно было бы возобновить подобную операцию и действовать так и далее: это было бы не только вечным движением, но и беспредельным создаванием движущей силы без затраты теплорода или каких-либо других агентов. Подобное создавание совершенно противоречит общепринятым идеям, законам механики и здравой физике. Оно недопустимо *. Необходимо заключить, что *максимум движущей силы, получаемый употреблением пара, есть также максимум движущей силы, получаемой любым средством* [10]. Мы дадим, кроме этого, скоро второе, более точное доказательство этой теоремы. Предыдущее следует рассматривать, как предварительное рассуждение (стр. 26).

Справедливо задать нам по поводу выведенного результата следующий вопрос: какой смысл имеет слово максимум? Чем можно обнаружить, что максимум достигнут? Как мы узнаем, что пар употреблен самым выгодным образом для развития движущей силы?

Всякое восстановление равновесия теплорода может быть причиной возникновения движущей силы, поэтому всякое восстановление равновесия, происходящее без образования этой силы, можно считать за настоящую потерю: отсюда, немного подумав, увидим, что всякое изменение температуры, происходящее не от изменения объема тел, не может быть ничем иным, как бесполезным восстановлением равновесия теплорода **. Отсюда необходимое условие максимума будет: *в телах*,

---

* Могут здесь спросить: если доказана невозможность *perpetuum mobile* для чисто механических действий, то имеет ли это место при употреблении тепла или электричества; но разве возможно для явлений тепла и электричества придумать иную причину, кроме какого-либо движения тел, и разве эти движения не должны подчиняться законам механики? Кроме того, разве не известно a posteriori, что все попытки какими бы то ни было методами осуществить perpetuum mobile остались бесплодными; что никогда не удается получить настоящий perpetuum mobile, т. е. движение, которое продолжается вечно, без изменения употребляемых тел?

Считали, что электромоторный прибор (столб Вольты) дает возможность создать perpetuum mobile; пробовали осуществить эту идею устройством столбов, считая их неизменяемыми. Но что бы ни делали, прибор скоро испытывал заметные изменения, если только его заставляли действовать некоторое время со значительной энергией.

Общее и философское понятие «*perpetuum mobile*» содержит в себе не только представление о движении, которое после первого толчка продолжается вечно, но действие прибора или какого-нибудь собрания таковых, способного развивать в неограниченном количестве движущую силу, способного выводить последовательно из покоя все тела природы, если бы они в нем находились, нарушать в них принцип инерции; способного, наконец, черпать из самого себя необходимые силы, чтобы привести в движение всю вселенную, поддерживать и беспрерывно ускорять ее движение. Таково было бы действительное создание движущей силы. Если бы это было возможным, то стало бы бесполезным искать движущую силу в потоках воды и воздуха, в горючем материале, мы имели бы бесконечный источник, из которого могли бы беспредельно черпать.

** Мы здесь не предполагаем никаких химических действий между телами, взятыми для получения движущей силы теплоты. Химическое действие, происходящее в топке, есть, в некотором роде, предварительное действие, предназначенное не для непосредственного получения движущей силы, но для нарушения равновесия теплорода, для создания разности температур, которая уже затем дает возникновение движущей силы [11].

употребляемых для развития движущей силы тепла, не должно быть ни одного изменения температуры, происходящего не от изменения объема.

Обратно, всякий раз, когда это условие будет выполнено, максимум будет достигнут.

Этот принцип никогда не следует терять из виду при конструкции тепловых машин; это основное условие. Если его нельзя выполнить точно, то следует как можно меньше удаляться от него.

Всякое изменение температуры, обязанное не изменению объема и не химическим действиям (которые мы здесь впредь исключаем), обязательно происходит от непосредственного перехода теплорода от более или менее нагретого тела к телу более холодному. Этот переход имеет, главным образом, место при соприкосновении тел с различной температурой; такие соприкосновения должны быть уменьшены насколько возможно. Конечно они не могут быть исключены совершенно; но, по крайней мере, следует стремиться к тому, чтобы соприкасающиеся тела мало разнились друг от друга по температуре.

В нашем предыдущем рассуждении, употребляя теплород тела A для образования пара, мы полагали, что пар образуется при температуре самого тела A: таким образом соприкосновение имелось только между телами с одинаковой температурой; изменения температуры, происшедшие затем с паром, были обязаны расширению, т. е. изменению объема; наконец конденсация производилась также без соприкосновения тел с различной температурой. Она происходила при приложении постоянного давления к пару, приведенному в соприкосновение с телом B той же температуры, что и пар. Условия максимума выполнены. На самом деле явления не могут точно происходить так, как мы это предполагали. Чтобы обусловить переход теплорода от одного тела к другому, первое из них должно иметь более высокую температуру; но разность температур можно взять сколь угодно малой; в теории ее можно считать за нуль без того, чтобы рассуждения потеряли в точности.

Против нашего доказательства можно привести более серьезное возражение, а именно.

Когда мы отнимали тепло от тела A, чтобы получить пар, и затем конденсировали пар, присоединяя к телу B, то вода, служившая для его образования и первоначально бывшая при температуре тела A, в конце операции будет находиться при температуре тела B; она охладится. Если мы хотим возобновить операцию, подобную первой, получить новое количество движущей силы с тем же прибором и с тем же паром, то нужно сперва восстановить первоначальное состояние, воде нужно придать ту температуру, которую она имела сначала. Это можно безусловно сделать, приводя ее прямо в соприкосновение с телом A, но тогда будет соприкосновение между телами с различной температурой и потеря движущей силы*: станет невозможным провести обратную

* Эта потеря встречается во всех паровых машинах: в самом деле, вода, вводимая в котел, всегда холоднее находящейся там воды; между ними происходит бесполезное восстановление равновесия теплорода. Легко a posteriori убедиться, что это выравнивание действительно представляет потерю в движущей силе, если принять во внимание, что воду, подаваемую в котел, можно сперва

операцию, т. е. вернуть телу A теплород, употребленный для повышения температуры жидкости.

Эту трудность можно уничтожить, полагая разность температур между телами A и B бесконечно малой; количество тепла, необходимое для приведения жидкости к ее начальной температуре, будет также бесконечно малым, и им можно будет пренебречь по сравнению с теплотой, нужной для образования пара — величиной всегда конечной.

Заключение, выведенное сперва для случая бесконечно малой разности температур между двумя телами, может быть легко распространено на общий случай. В самом деле, если требуется получить движущую силу от переноса теплорода от тела A к телу Z, причем температура последнего сильно отличается от температуры первого тела, то следует представить себе ряд тел B, C, D и т. д. с температурами, средними между температурами тел A и Z и выбранными таким образом, что разности от A до B, от B до C и т. д. все бесконечно малы. Теплород, взятый от A, дойдет до Z, только пройдя через тела B, C, D и т. д. и развив при каждом из своих переходов максимум движущей силы [12]. Обратные операции также будут все возможны, и рассуждения стр. 23 станут точно приложимы.

После установленных выше положений можно с достаточным основанием сравнить движущую силу тепла с силой падающей воды: обе имеют максимум, который нельзя превзойти, какая бы ни была бы в одном случае машина для использования действия воды, и в другом — вещество, употребленное для развития силы тепла. Движущая сила падающей воды зависит от высоты падения и количества воды; движущая сила тепла также зависит от количества употребленного теплорода и зависит от того, что можно назвать и что мы на самом деле и будем называть высотой его падения *, — т. е. от разности температур тел, между которыми происходит обмен теплорода. При падении воды движущая сила строго пропорциональна разности уровней в верхнем и нижнем резервуаре. При падении теплорода движущая сила без сомнения возрастает с разностью температур между горячим и холодным телами; но мы не знаем, пропорциональна ли она этой разности. Мы не знаем, например, образует ли падение теплорода от 100 до 50° больше или меньше движущей силы, чем падение того же самого теплорода от 50 до 0°. Этот вопрос мы предполагаем разобрать несколько ниже.

Здесь мы дадим второе доказательство основного положения, выведенного на стр. 24, и выскажем его в более общем виде, чем это было сделано до сих пор.

Когда газообразная жидкость быстро сжимается, то ее температура повышается; наоборот, она понижается при быстром разрежении.

согреть, употребляя ее как воду для конденсации пара в маленькой побочной машине, питаемой паром из того же котла, что и большая, и имеющей в холодильнике температуру среднюю между температурой котла и главного холодильника.

Работа, производимая малой машиной, не вызывает никакой затраты тепла, так как все употребленное тепло возвращается в котел с водой из холодильника.

* Так как предмет, о котором здесь идет речь, совершенно нов, то мы вынуждены употреблять выражения, еще не принятые и, может быть, не обладающие всей желаемой ясностью.

Это — одно из наиболее хорошо установленных следствий опыта; мы его возьмем в основу нашего доказательства *.

Если температура газа повысилась благодаря сжатию и мы хотим привести ее к первоначальному значению, не производя новых изменений объема, то надо отнять у газа теплород. Это же количество теплорода можно было бы отнять у газа во время самого сжатия так, чтобы температура газа оставалась все время постоянной.

Также, разрежая газ, можно уничтожить понижение его температуры, подводя ему определенное количество теплорода. Мы будем называть теплород, употребленный в тех случаях, когда он не производит никакого изменения температуры, теплородом от изменения объема [14]. Это выражение не значит, что теплород принадлежит объему, он принадлежит ему не более, чем принадлежит давлению; его также можно было бы назвать теплородом от изменения давления. Мы не знаем, какому закону он следует в зависимости от изменения

---

* Опыты, доказывающие наилучшим образом изменение температуры газа с сжатием или расширением, суть следующие:

1. Падение термометра, помещенного в колокол воздушного насоса, в котором производится разрежение. Это понижение очень заметно на термометре Бреге (Breguet), оно может превысить 40 или 50°. Туман, получающийся в этом случае, кажется, происходит от сгущения пара, благодаря охлаждению воздуха.

2. Воспламенение трута в так называемых пневматических огнивах, представляющих собой, как известно, маленькие цилиндры с поршнем, где воздух подвергается быстрому сжатию.

3 Падение термометра, помещенного в сосуд, из которого первоначально сжатый воздух выпускается через кран.

4. Результаты опытов над скоростью звука. Лаплас (De Laplace) показал, что для точного согласования его результатов с теорией и вычислениями следует допустить нагревание воздуха при внезапном сжатии.

Единственный опыт, который может быть противопоставлен этим опытам это — опыт Гей-Люссака (Gay-Lussac) и Вельтера (Welter), описанный в «Annales de phisique et de chimie».

В большом сосуде с сжатым воздухом было сделано маленькое отверстие и шарик термометра помещен в поток воздуха, выходящего в это отверстие, при этом не наблюдалось заметного понижения температуры, показываемой термометром.

Этому опыту можно дать два объяснения: 1) трение воздуха о стенки отверстия, через которые он выходит, развивает, возможно, теплоту в требуемом количестве; 2) воздух, приходящий в непосредственное соприкосновение с шариком термометра, может быть, принимает, благодаря удару о шарик или, вернее, возвращению назад, которое ему приходится делать, плотность, равную той, которая была в сосуде, примерно так, как вода потока поднимается около твердой преграды выше своего уровня.

Изменение температуры, происходящее в газах вследствие изменения объема, можно рассматривать как один из наиболее важных фактов физики, благодаря большому числу следствий, вытекающих из него, и, в то же время, как один из фактов, наиболее трудных для объяснения и для измерения точными опытами. Кажется, он представляет в нескольких отношениях странные аномалии.

Не охлаждению ли воздуха при разрежении надо приписать холод верхних слоев атмосферы? Доводы, до сих пор приводимые, совершенно недостаточны для объяснения этого холода: говорят, что воздух высоких областей, получая мало отраженной от земли теплоты и сам излучая в звездное пространство, должен потерять теплород, и в этом заключается причина его охлаждения; но это объяснение отпадает, если заметить, что на равных высотах холод царит в той же мере и даже с большей интенсивностью на плоскогорьях, как на горных вершинах и в областях атмосферы, удаленных от поверхности земли [13].

объема: возможно, что его количество меняется с природой газа, с его плотностью, с его температурой. Опыт нам ничего не дал относительно этого; опыт дал только, что теплород развивается в более или менее значительных количествах при сжатии упругих жидкостей.

Сделав это предварительное замечание, вообразим упругую жидкость, например атмосферный воздух, заключенный в цилиндрический сосуд *abcd* (рис. 1), закрытый подвижной диафрагмой или поршнем *cd*; кроме того, предположим два тела *A* и *B*, поддерживаемые оба при постоянной температуре, причем *A* при более высокой, чем *B*; затем вообразим следующий ряд операций [1][5]:

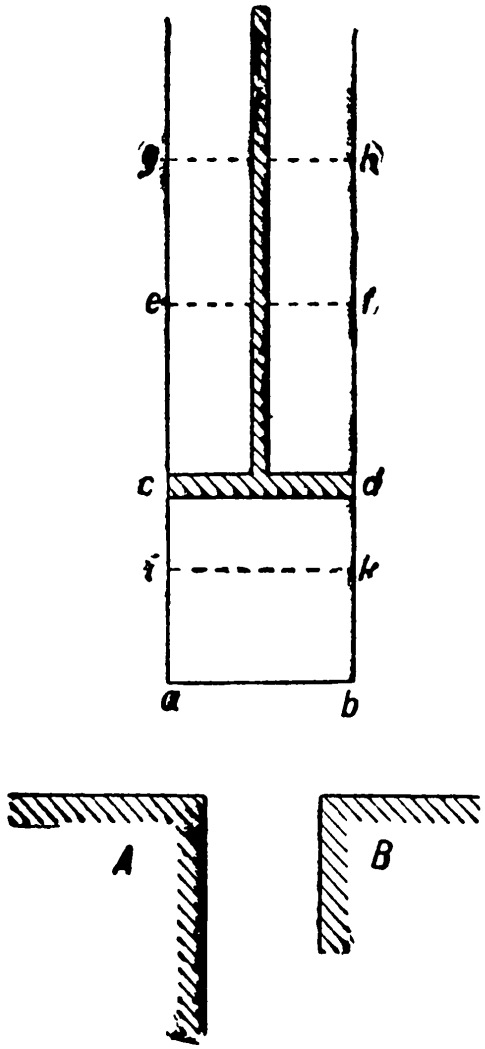


Рис. 1.

1. Тело *A* приводится в соприкосновение с воздухом, заключенным в сосуде *abcd*, или со стенкой сосуда, которая, мы предполагаем, легко пропускает теплород. Благодаря этому соприкосновению, воздух находится при температуре тела *A*; *cd* — положение поршня в данный момент.

2. Поршень непрерывно подымается и принимает положение *ef*. Все время имеет место контакт между телом *A* и воздухом, который, таким образом, поддерживается при постоянной температуре во все время разрежения. Тело *A* дает теплород, необходимый для поддержания постоянной температуры.

3. Тело *A* удалено, и воздух больше не находится в соприкосновении с телом, способным его снабжать теплородом; поршень же продолжает свое движение и переходит из положения *ef* в положение *gh*. Воздух разрежается, не получая теплорода, и его температура падает. Предположим, что она падает до тех пор, пока не достигнет температуры тела *B*: в этот момент поршень останавливается и занимает положение *gh*.

4. Воздух приведен в соприкосновение с телом *B*; он сжимается движением поршня, который переходит из положения *gh* в положение *cd*. Но воздух остается при постоянной температуре благодаря контакту с телом *B*, которому он отдает свой теплород.

5. Тело *B* удалено, продолжается сжатие воздуха; воздух, будучи изолирован, повышает свою температуру. Сжатие продолжается до тех пор, пока воздух не достигнет температуры тела A. Поршень при этом переходит из положения *cd* в положение *ik*.

6. Воздух приведен в соприкосновение с телом *A*; поршень возвращается из положения *ik* в положение *ef*; температура остается неизменной.

7. Период, описанный в п. 3, повторяется, затем следует 4, 5, 6, 3, 4, 5, 6, 3, 4, 5 и т. д.

В различных положениях поршень испытывает давления более или менее значительные со стороны воздуха, находящегося в цилиндре; упругая сила воздуха меняется как от изменения объема, так и от изменения температуры, но необходимо заметить, что при равных объемах, т. е. для подобных положений поршня, при разрежении температура будет более высокой, чем при сжатии. Поэтому в первом случае упругая сила воздуха будет больше, а отсюда движущая сила, произведенная движением от расширения, будет больше, чем сила, нужная для сжатия. Таким образом, получится излишек движущей силы, излишек, который можно на что-нибудь употребить. Воздух послужит нам тепловои машиной; мы употребили его даже наиболее выгодным образом, так как не происходило ни одного бесполезного восстановления равновесия теплорода.

Все операции, здесь описанные, могут быть проведены в одном направлении или в обратном. Пусть после шестого периода, т. е. когда поршень придет в положение *ef*, его заставят вернуться в положение *ik*, и в то же время воздух поддерживается в соприкосновении с телом *A*: теплород, отданный этим телом за шестой период, возвращается к своему источнику, т. е. к телу *A*, и все тела возвращаются в то состояние, в каком они находились в конце пятого периода. Если теперь убрать тепло *A* и заставить поршень перейти от положения *ik* к *cd*, то температура воздуха опустится на столько градусов, на сколько она повысилась за пятый период, и станет равной температуре тела *B*. Очевидно, можно продолжать ряд операций, обратных описанным выше: достаточно каждый раз становиться в прежние условия и для каждого периода выполнять движение разрежения вместо движения сжатия и наоборот.

Результатом первых операций было получение определенного количества движущей силы и перенос теплорода от тела *A* к телу *B*; результатом обратных операций будет затрата полученной движущей силы и возвращение теплорода от тела *B* к телу *A*: обе операции уничтожают друг друга или, так сказать, друг друга нейтрализуют.

Невозможность заставить теплород развить большее количество движущей силы, чем мы получили нашей первой серией операций, теперь легко доказать. Она будет доказана рассуждениями, совершенно подобными рассуждениям на стр. 23. Они здесь даже будут иметь бо́льшую точность: воздух, которым мы пользуемся для получения движущей силы, приводится в конце каждого цикла операций точно к прежнему состоянию, в то время как это было не совсем так для водяного пара, что и было отмечено *.

---

* В наших доказательствах мы полагали, что если тело, испытав любые изменения и ряд превращений, возвращается в прежнее положение относительно плотности, температуры и аггрегатного состояния, то оно будет обладать тем же количеством теплоты, какое имело первоначально, т. е., другими словами, что поглощаемые и развиваемые при различных превращениях количества тепла взаимно компенсируются. Это положение никогда не подвергалось сомнению; оно было сперва принято без рассуждений и, затем, подтверждено многочисленными калориметрическими измерениями.

Отрицать его — значит разрушить всю теорию тепла, основывающуюся на этом положении. Впрочем, заметим мимоходом, основные положения, на которые опирается теория тепла, требуют внимательного исследования. Некоторые данные опыта представляются необъяснимыми при современном состоянии теории [46].

Мы выбрали атмосферный воздух как средство для развития движущей силы тепла; очевидно, рассуждения были бы прежние для всякого другого газообразного вещества и даже для всех других тел, способных менять температуру благодаря сжатию и расширению, что охватывает все тела природы или, по крайней мере, все те, которые способны развивать движущую силу тепла. Таким образом мы пришли к следующему общему выводу:

Движущая сила тепла не зависит от агентов, взятых для ее развития; ее количество исключительно определяется температурами тел, между которыми, в конечном счете, производится перенос теплорода.

Здесь предполагается, что каждый из методов получения движущей силы достигает полного совершенства, на которое он способен. Это условие, как мы заметили выше, будет выполнено, если в телах не будет происходить ни одного изменения температуры, обусловленного не изменением объема, или, что то же, только иначе выраженное, нигде не будет соприкосновения между телами с заметной разностью температур.

Разные методы развития движущей силы тепла могут отличаться или применением разных веществ, или употреблением одного и того же вещества при двух различных состояниях, например одного и того же газа, при двух разных плотностях.

Это, естественно, ведет нас к интересным исследованиям о газообразных жидкостях, — исследованиям, которые приведут к новым результатам относительно движущей силы тепла и дадут нам средства проверить, в некоторых частных случаях, основное положение *.

Легко заметить, что наши рассуждения упростились бы, если положить, что температуры тел A и B мало различаются друг от друга. Тогда движения поршня в периоды 3 и 5 будут очень малы, и этими периодами можно пренебречь без заметного влияния на движущую силу. В самом деле, достаточно очень малого изменения объема, чтобы вызвать весьма малое изменение температуры, и этим малым изменением объема можно пренебречь по сравнению с изменениями объема в периодах 4 и 6, величина которых неограничена.

Пропуская в вышеописанной серии операций периоды 3 и 5, получим следующее:

1. Заключенный в сосуд $abcd$ (рис. 2) газ приведен в соприкосновение с телом A; поршень передвигается от cd до ef.

2. Тело A удалено; газ, заключенный в $abef$, приведен в соприкосновение с телом B; поршень возвращается из ef в cd.

3. Тело B удаляется; газ приводится в соприкосновение с телом A, поршень переводится из cd в ef, т. е. повторяется первый период, и т. д.

Движущая сила, полученная из совокупности операций 1 и 2, очевидно, будет разностью между силой, производившей расширение газа, находящегося при температуре тела A, и силой, затраченной на сжатие газа при температуре тела B.

---

* В последующем мы будем предполагать, что читатель в курсе последних успехов современной физики, касающихся газообразных жидкостей и теплоты.

Предположим, что операции 1 и 2 производятся с двумя газами различной химической природы, но взятыми при одном и том же давлении, например при атмосферном: эти два газа будут, при одинаковых условиях, вести себя абсолютно один, как другой, т. е. их упругие силы, первоначально равные, останутся равными при любых изменениях объема и температуры, предполагая только, что эти изменения будут одинаковы для обоих газов. Это следует, очевидным образом, из законов Мариотта, Гей-Люссака и Дальтона, законов, общих для всех упругих жидкостей, в силу которых существует одинаковое соотношение между объемом, упругой силой и температурой для всех этих жидкостей.

Так как два различных газа, взятых при одной и той же температуре и одном и том же давлении, должны в одинаковых условиях вести себя один как другой, то при проделывании над ними описанных выше операций они оба должны дать возникновение равным количествам движущей силы. Это же значит, согласно основному положению, которое мы вывели, что употреблены два одинаковых количества теплорода, т. е. количество теплорода, перешедшего от тела A к телу B, одно и то же, работаем ли мы с одним газом, или с другим.

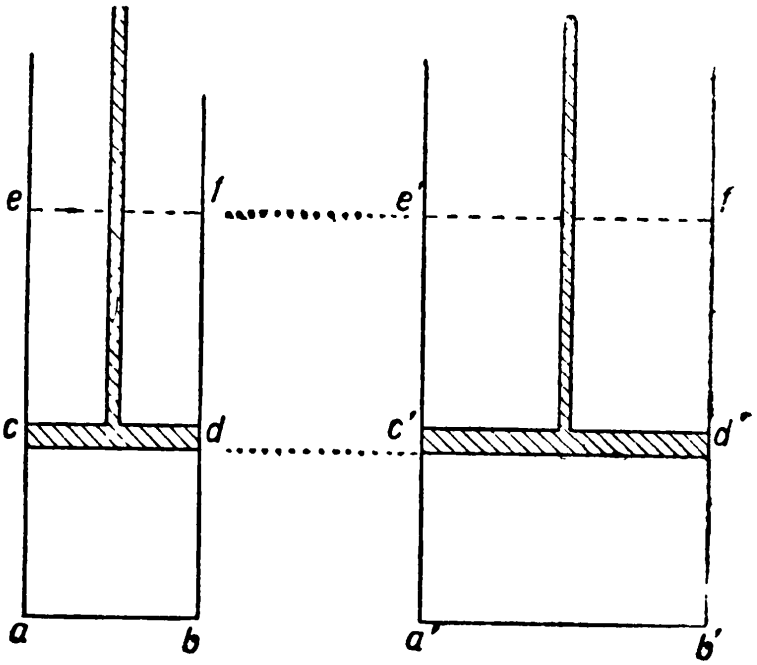


Рис. 2.

Рис. 3.

Количество теплорода, перешедшего от тела A к телу B, есть, очевидно, количество, поглощенное газом при увеличении его объема или отданное затем при сжатии. Мы пришли, таким образом, к следующему предложению:

Когда газ переходит от определенных объема и давления к другим также определенным, объему и давлению, не меняя температуры, то количество теплорода, отданного или поглощенного, всегда одно и то же, независимо от природы газа, взятого как предмет опыта.

Например, если взять 1 *л* воздуха при температуре 100° и при давлении 1 *ат* и его объем увеличить вдвое, но так, чтобы его температура осталась 100°, то ему нужно придать некоторое количество теплоты. Это количество тепла будет точно то же, если мы будем действовать с углекислым газом, с азотом, водородом, водяным паром, алкоголем, т. е. если мы будем удваивать объем 1 *л* этих газов, взятых при температуре 100° и давлении 1 *ат*.

То же будет иметь место, только в обратном смысле, если вместо удвоения объема газа, мы будем уменьшать его вдвое сжатием.

Количество тепла, отдаваемое или поглощаемое упругой жидкостью при изменении объема, никогда не было измерено непосредственным опытом, который представил бы, без сомнения, большие трудности.

Но существуют почти равноценные для нас данные: они получаются из теории звука, и они заслуживают большого доверия в силу точности рассуждений, к ним приводящих. Вот в чем их сущность:

Атмосферный воздух нагревается на 1°, если его объем внезапным сжатием уменьшается на $\frac{1}{116}$ *.

Опыты над скоростью звука производились в воздухе при давлении 760 *мм* ртути и при температуре 6°, поэтому наши данные могут относиться только к этим условиям. Однако для простоты мы отнесем их к температуре 0°, которая отличается мало от предыдущей.

Воздух, сжатый на $\frac{1}{116}$, благодаря этому повысит свою температуру до 1° и будет отличаться от воздуха, непосредственно нагретого до 1°, только плотностью. Если первоначальный объем положим равным V, то, после сжатия на $\frac{1}{116}$, он будет сведен до $V - \frac{1}{116}V$.

Непосредственное нагревание при постоянном давлении увеличит, по закону Гей-Люссака, объем воздуха на $\frac{1}{267}$ того объема, который он имел при 0°; таким образом в одном случае воздух уменьшен в объеме до $V - \frac{1}{116}V$, а в другом — увеличен до $V + \frac{1}{267}V$ [17].

Разность в количествах тепла, которыми воздух обладает в обоих случаях, есть, очевидно, количество, употребленное для его непосредственного нагревания до 1°; таким образом количество тепла, поглощенное воздухом при переходе от объема $V - \frac{1}{116}V$ к объему $V + \frac{1}{267}V$, равно количеству, необходимому для нагревания на 1°.

Представим себе теперь, что вместо того, чтобы нагревать на 1° воздух при постоянном давлении и при возможности свободно расширяться, мы поместили его в неизменный сосуд и в таком состоянии нагрели до 1°. Воздух, так нагретый до 1°, будет отличаться от воздуха, сжатого на $\frac{1}{116}$, только тем, что его объем будет на $\frac{1}{116}$ больше. Таким образом количество тепла, отдаваемое воздухом при уменьшении объема на $\frac{1}{116}$, равно тому, которое он возьмет при повышении температуры на 1° при постоянном объеме.

---

* Пуассон, которому мы обязаны этим данным, показал, что оно довольно хорошо согласуется с результатами опытов Клемана и Дезорма над вхождением воздуха в пустоту или, лучше, в разреженный воздух. Оно также отчасти согласуется с результатами, полученными Гей-Люссаком и Вельтером (см. замеч. на стр. 38).

Так как разности между объемами $V - \frac{1}{116}V$, V и $V + \frac{1}{267}V$ малы по сравнению с самым объемом, то можно рассматривать количества тепла, поглощаемые воздухом при переходе от первого из этих объемов ко второму и от первого к третьему, как приблизительно пропорциональные изменению объемов; тогда мы приходим к следующему положению:

Количество тепла, необходимое для повышения температуры воздуха на 1° при постоянном давлении, и количество тепла, необходимое для нагревания на 1° того же воздуха при постоянном объеме, находятся в отношении чисел $\frac{1}{116} + \frac{1}{267}$ к $\frac{1}{116}$; приведя дроби к одному знаменателю,—в отношении чисел 267 + 116 к 267.

Это есть соотношение между емкостями воздуха к теплоте при постоянном давлении и при постоянном объеме. Если первую из этих емкостей мы положим равной единице, то вторая выразится числом $\frac{267}{267 + 116}$ или, приблизительно, 0,700; их разность 1 — 0,700 или 0,300, очевидно, представляет количество тепла, нужное для увеличения объема воздуха при нагревании на 1° при постоянном давлении. По закону Гей-Люссака и Дальтона это увеличение объема будет то же для всех газов; согласно теореме, доказанной на стр. 31, теплота, поглощенная при равных увеличениях давления, одна и та же для всех упругих жидкостей. Это нас приводит к следующему положению:

Разность между теплоемкостью при постоянном давлении и теплоемкостью при постоянном объеме одна и та же для всех газов [18].

Здесь надо заметить, что все газы предполагаются взятыми при одном и том же давлении, например при атмосферном, и, кроме того, теплоемкости измерены в отношении объемов. Теперь нет ничего проще, как составить таблицу теплоемкостей газов при постоянном объеме, зная их теплоемкость при постоянном давлении. Мы выписываем здесь таблицу, в которой первый столбец есть результат непосредственных измерений Делароша и Берара теплоемкостей газов при атмосферном давлении, а второй—составлен из чисел первого, уменьшенных на 0,300.

Таблица теплоемкостей газов

Название газа	Теплоемкость при постоянном давлении	Теплоемкость при постоянном объеме
Атмосферный воздух	1,000	0,700
Водород	0,903	0,603
Углекислота	1,258	0,958
Кислород	0,976	0,676
Азот	1,000	0,700
Закись азота	1,350	1,050
Маслородный газ (этилен)	1,553	1,253
Окись углерода	1,034	0,734

Числа первого и второго столбцов отнесены к одной той же единице, к теплоемкости атмосферного воздуха при постоянном давлении [19].

Разность между каждым числом первого столбца и соответствующим ему числом второго — постоянна, но отношение между этими числами меняется: таким образом отношение между теплоемкостью газов при постоянном давлении и теплоемкостью при постоянном объеме меняется при переходе от одного газа к другому.

Мы видели, что когда воздух испытывает внезапное сжатие на $\frac{1}{116}$ своего объема, то его температура повышается на 1°. Другие газы подобным сжатием так же должны повышать свою температуру, но не одинаково: они будут менять температуру в отношениях, обратных их теплоемкостям при постоянном объеме. В самом деле, изменение объема, по предположению, всегда одно и то же, количество образующегося при этом тепла должно быть также одно и то же и, следовательно, должно производить повышение температуры, зависящее только от теплоемкости, существующей у газа после сжатия, и, очевидно, обратно пропорциональное этой теплоемкости. Нам легко поэтому составить таблицу повышения температуры различных газов при сжатии на $\frac{1}{116}$. Вот она

Таблица повышения температуры газов при сжатии

Название газа	Повышение температуры при уменьшении объема на $\frac{1}{116}$
Атмосферный воздух	1,000°
Водород	1,160
Углекислота	0,730
Кислород	1,035
Азот	1,000
Закись азота	0,667
Маслородный газ (этилен)	0,558
Окись углерода	0,955

Новое сжатие на $\frac{1}{116}$ (сжатие уже измененного объема) повысит температуру газа еще на величину, как мы это скоро увидим, приблизительно равную первой; но это будет не так для третьего, четвертого, сотого сжатия. Емкость этих газов к теплоте меняется с их объемом [20]: весьма вероятно, что она меняется и с температурой.

Мы теперь выведем из общего положения, высказанного на стр. 30, вторую теорему, которая будет служить дополнением к только что выведенной.

Пусть газ, помещенный в цилиндрический сосуд *abcd* (рис. 2) переносится в сосуд *a'b'c'd'* (рис. 3) равной высоты, но с бо́льшим основанием: газ увеличится в объеме, его плотность и упругие силы уменьшатся в отношениях, обратных объемам *abcd* и *a'b'c'd'*. Что касается общего давления на поршни *cd* и *c'd'*, то они будут в обоих случаях одинаковы, так как площади поршней пропорциональны объемам.

Положим, что над газом, заключенным в $a'b'c'd'$, производятся операции, описанные на стр. 30, и которые производились над газом, заключенным в $abcd$, т. е. поршнем $c'd'$ делаются движения, равные по амплитуде движениям поршня cd; поршень принимает положение $c'd'$, соответствующее cd, и $e'f'$, соответствующее ef, и одновременно газ претерпевает с помощью тел A и B те же изменения температуры, которые он испытывал, находясь в $abcd$; усилия, производимые на поршень в обоих случаях, будут равны в соответственные моменты. Это следует единственно из закона Мариотта *: в самом деле, так как плотности обоих газов все время остаются в одном и том же отношении при соответственных положениях поршней, и температуры равны в обоих случаях, то полные давления, производимые на поршни, сохраняют постоянное отношение. Если в какой-либо один момент это отношение было равенством, то оно им и останется.

Кроме того, так как движения обоих поршней имеют одинаковую амплитуду, то движущая сила, производимая в обоих случаях, будет одна и та же, откуда следует заключить, согласно теореме стр. 30, что употребленные в обоих случаях количества тепла одинаковы, т. е. от тела A к телу B в обоих случаях переходит одно и то же количество тепла.

Теплота, взятая от тела A и отданная телу B, есть не что иное, как тепло, поглощенное разрежением газа и выделенное при его сжатии. Отсюда мы приходим к следующей теореме:

Когда упругая жидкость переходит без изменения температуры от объема U к объему V и когда равное по весу количество того же газа переходит при той же температуре от объема U' к объему V' и отношение объемов U' к V' равно отношению U к V, то количества тепла, поглощенного или выделенного в том и другом случае, будут равны между собой.

Эта теорема может быть высказана еще следующим образом:

Если газ меняется в объеме без изменения температуры, то количества тепла, поглощенного или отданного этим газом, будут составлять арифметическую прогрессию, если увеличения или уменьшения объемов составляют геометрическую прогрессию.

Если сжать 1 *л* воздуха, находящегося при температуре 10°, до объема в $\frac{1}{2}$ *л*, то он выделит определенное количество тепла. Это количество будет одно и то же, если снова сжимать $\frac{1}{2}$ *л* до $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ *л* до $\frac{1}{8}$ и т. д.

---

* Закон Мариотта, на котором мы здесь основываемся для проведения наших рассуждений, есть один из наиболее хорошо установленных законов физики. Он послужил основой для нескольких теорий, подтвержденных на опыте и, таким образом, в свою очередь, подтверждающих закон, на который они опираются. Можно еще указать как на великолепное подтверждение закона Мариотта для большого интервала температур, а также закона Гей-Люссака и Дальтона, на опыты Дюлонга и Пти («Annales de physique et de chimie», февраль 1818, т. 7, стр. 122). Также можно указать на более новые опыты Дэви и Фарадея.

Установленные здесь теоремы, может быть, не будут точны, если их прилагать вне определенных границ плотности и температуры: их можно считать правильными только в тех пределах, в которых установлены сами законы Мариотта, Гей-Люссака и Дальтона.

Если вместо сжимания соответственно расширять воздух до 2, 4, 8 *л* и т. д., то ему надо будет сообщать, для поддержания одной и той же температуры, всегда равные количества тепла.

Это позволяет легко определить повышение температуры, которое испытывает воздух при быстром сжатии. Известно, что эта температура может быть достаточной для зажигания трута и даже для приведения воздуха в светящееся состояние. Если на время положить теплоемкость воздуха постоянной, несмотря на изменения объема и температуры, то температура будет расти в арифметической прогрессии при уменьшении объемов в геометрической. Исходя из этих данных и полагая, что повышение температуры на 1° происходит при сжатии на $\frac{1}{116}$, легко можно вычислить, что воздух, сжатый до $\frac{1}{14}$ своего первоначального объема, должен нагреться, примерно, на 300°, т. е. до температуры, достаточной для воспламенения трута * [21].

Повышение температуры должно быть, очевидно, еще бо́льшим, если емкость воздуха к теплоте становится меньше при уменьшении его объема: это вероятно и даже, кажется, следует из опытов Делароша и Берара над теплоемкостью воздуха, взятою при различных плотностях (мемуар, напечатанный в «Annales de physique et de chimie», т. 85, стр. 72, 224).

Две теоремы, высказанные на стр. 31 и 35, достаточны для сравнения количеств тепла, поглощенных или выделенных при изменении объема упругих жидкостей, каковы бы ни были плотность и химическая природа этих жидкостей, полагая то́лько, что они берутся и все время поддерживаются при некоторой определенной, неизменной температуре; но эти теоремы не дают нам никакого средства сравнить количества тепла, поглощенные или выделенные упругими жидкостями, когда

---

* Когда объем уменьшается на $\frac{1}{116}$, т. е. становится $\frac{115}{116}$ своего первоначального значения, то температура повышается на 1°.

Новое уменьшение объема на $\frac{1}{116}$ превращает объем в $\left(\frac{115}{116}\right)^2$, а температура повышается еще на 1°.

После x подобных уменьшений объем становится $\left(\frac{115}{116}\right)^x$, а температура повышается на x°.

Если положить $\left(\frac{115}{116}\right)^x = \frac{1}{14}$ и взять логарифмы от той и другой части, то мы найдем $x = 300°$ (приблизительно).

Если положим $\left(\frac{115}{116}\right)^x = \frac{1}{2}$, то $x = 80°$.

Другими словами, воздух, сжатый на половину, повышает свою температуру на 80°.

Все это основывается на гипотезе, что теплоемкость воздуха не изменяется при уменьшении объема; но если в силу соображений, которые будут высказаны на стр. 37, теплоемкость воздуха, сжатого на половину, уменьшается в отношении 700 к 616, то число 80° надо умножить на $\frac{700}{616}$, и тогда получается 90°.

их объем меняется при разных температурах. Так мы не знаем, какое существует соотношение между теплотой, выделенной 1 *л* воздуха, сжатого вдвое, если его температура поддерживается при 0°, и теплотой, выделенной тем же 1 *л* воздуха, сжатого вдвое, если его температура поддерживалась при 100°. Знание этого отношения связано со знанием теплоемкостей газа при различных градусах температуры и с некоторыми другими данными, которые современная физика не дает.

Вторая из наших теорем дает средство узнать, по какому закону меняется теплоемкость газа с его плотностью [22].

Предположим, что операции, описанные на стр. 30, вместо того чтобы производиться с двумя телами A и B, температуры которых различаются бесконечно мало, производятся с двумя телами, температуры которых различаются на конечную величину, например на 1°.

В полном кругу операций тело A сообщает упругой жидкости определенное количество тепла; это количество может быть разделено на две части: 1) нужную для поддержания жидкости при постоянной температуре во время разрежения; 2) нужную, чтобы заставить жидкость перейти от температуры тела B к температуре тела A, когда жидкость, после возвращения к прежнему объему, приводится в соприкосновение с телом A. Назовем первое из этих количеств a и второе b: полное количество теплорода, отданное телом A, будет $a+b$.

Теплород, переданный жидкостью телу B, также может быть разделен на две части: одну b', происходящую от охлаждения газа телом B, другую a', которую газ отдает при уменьшении объема. Сумма этих двух количеств будет $a'+b'$; она должна равняться $a+b$, так как после полного круга операций газ тождественно приходит к первоначальному состоянию. Он должен был отдать весь теплород, вначале ему данный. Таким образом, мы имеем:

$$a+b=a'+b'$$

или

$$a-a'=b'-b,$$

но, согласно теореме, высказанной на стр. 35, количества a и a' не зависят от плотности газа, если только весомые количества остаются одни и те же и изменения объемов пропорциональны первоначальным объемам. Разность $a-a'$ должна удовлетворять тем же условиям; следовательно и равная ей разность $b'-b$. Но b есть теплород, необходимый для повышения температуры газа, заключенного в $abcd$ (рис. 2), на 1°; b' — теплород, отдаваемый газом, заключенным в $abef$ при охлаждении на 1°; эти количества могут измерять теплоемкость.

Мы приходим, таким образом, к установлению следующего предложения:

Изменение теплоемкости газа, вызванное изменением объема, зависит единственно от отношения между первоначальным и измененным объемами.

Это значит, что различие в теплоемкостях не зависит от абсолютного значения объемов, но только от их отношения.

Это положение можно высказать еще следующим образом:

Когда объем газа увеличивается в геометрической прогрессии, то его теплоемкость возрастает в арифметической прогрессии.

Так, если a есть теплоемкость воздуха, взятого при некоторой определенной плотности, и $a + h$ — теплоемкость при плотности вдвое меньшей, то при плотности, равной одной четверти, она будет $a + 2h$, при плотности в одну восьмую $a + 3h$ и т. д.

Теплоемкости здесь отнесены к единице веса. Они предполагаются взятыми при неизменном объеме; но, как мы увидим, они будут следовать тому же закону, если мы их возьмем при постоянном давлении.

В самом деле, чем вызвана разность между теплоемкостями, взятыми при постоянном объеме и при постоянном давлении? Теплородом, необходимым для увеличения объема во втором случае. По закону Гей-Люссака [23] — увеличение объема газа для данного изменения температуры должно составлять определенную часть первоначального объема, — часть, независящую от давления. По теореме, высказанной на стр. 35, если дано соотношение между первоначальным объемом и измененным, то этим определена теплота, нужная для увеличения объема. Она зависит единственно от этого отношения и от весомого количества газа. Отсюда следует заключить:

Разность между теплоемкостью при постоянном давлении и теплоемкостью при постоянном объеме всегда одна и та же, какова бы ни была плотность газа, полагая только, что весомое количество газа остается одним и тем же [24].

Обе эти теплоемкости возрастают при уменьшении объема газа, но их разность не меняется *.

Так как разность между двумя емкостями к теплоте постоянна, то если одна возрастает в арифметической прогрессии, то и другая должна следовать подобной прогрессии: отсюда наш закон приложим и к теплоемкостям, взятым при постоянном давлении.

Мы молча предположили, что теплоемкость возрастает с объемом. Это возрастание следует из опытов Делароша и Берара: в самом деле, эти физики нашли теплоемкость воздуха при давлении в 1 *м* ртутного

---

* Гей-Люссак и Вельтер нашли непосредственными опытами, упоминаемыми в «Mécanique céleste» и в «Annales de physique et de chimie», июль 1822, стр. 267, что отношение между теплоемкостью при постоянном давлении и теплоемкостью при постоянном объеме меняется очень мало с плотностью газа. Согласно тому, что мы видели, постоянной должна оставаться разность, но не отношение. Но так как теплоемкости газа, для данного веса, меняются очень мало с плотностью, то ясно, что отношение испытывает только очень малые изменения.

Отношение между теплоемкостями атмосферного воздуха при постоянном давлении и постоянном объеме по Гей-Люссаку и Вельтеру равно 1,3748, число, приблизительно, постоянное для всех давлений и даже для всех температур. Мы пришли другим путем к числу $\frac{267 + 116}{2 \cdot 7} = 1{,}44$, которое отличается от вышеуказанного на $\frac{1}{20}$. Этим числом мы пользовались при составлении таблицы теплоемкости газа при постоянном объеме: таким образом таблицу эту нельзя рассматривать как очень точную, также как и таблицу, данную на стр. 39. Эти таблицы предназначены, главным образом, для того, чтобы сделать очевидными законы, которым подчиняются теплоемкости газообразных жидкостей.

столба равной 0,967 (см. указанную выше статью), беря за единицу теплоемкость для того же веса воздуха при давлении 0,760 *м*.

Благодаря закону, по которому меняются теплоемкости в зависимости от давления, достаточно измерить теплоемкость только в двух частных случаях, чтобы знать ее во всех возможных случаях: таким именно, образом, на основании выше указанных данных опытов Делароша и Берара, составлена следующая таблица теплоемкости воздуха при различных давлениях.

Давление в атмосферах	Теплоемкость, считая теплоемкость воздуха при давл. в 1 *ат* равной 1	Давление в атмосферах	Теплоемкость, считая теплоемкость воздуха при давл. в 1 *ат* равной 1
$\frac{1}{1024}$	1,840	1	1,000
$\frac{1}{512}$	1,756	2	0,916
$\frac{1}{256}$	1,672	4	0,832
$\frac{1}{128}$	1,588	8	0,748
$\frac{1}{64}$	1,504	16	0,664
$\frac{1}{32}$	1,420	32	0,580
$\frac{1}{16}$	1,336	64	0,496
$\frac{1}{8}$	1,252	128	0,412
$\frac{1}{4}$	1,168	256	0,328
$\frac{1}{2}$	1,084	512	0,244
1	1,000	1024	0,160

Первый столбец, как видно, представляет геометрическую прогрессию, второй — арифметическую.

Мы распространили таблицу до крайних сжатий и разрежений. Надо думать, что воздух, раньше, чем принять плотность в 1024 раза бо́льшую обычной, т. е. раньше, чем сделаться более плотным, чем вода, превратится в жидкость. Если таблицу продолжать еще дальше, то теплоемкости станут равными 0 и даже отрицательными. Кроме того, мы думаем, что числа второго столбца уменьшаются слишком быстро. Опыты, послужившие основой нашим вычислениям, произведены в чересчур узкой области, чтобы можно было рассчитывать на большую точность полученных чисел, особенно для крайних значений.

Так как мы знаем, с одной стороны, закон, по которому развивается теплота при сжатии газа, и с другой — закон, по которому меняется теплоемкость с объемом, то нам легко будет вычислить увеличение температуры газа при его сжимании без потери теплорода. В самом деле,

сжатие может быть разложено на две последующих операции: 1) сжатие при постоянной температуре, 2) возмещение потерянного теплорода. При второй операции температура повысится в обратном отношении к теплоемкости газа, которую он будет иметь после уменьшения объема, и которую мы можем вычислить по указанному выше закону. Теплота, выделенная при сжатии, выразится по теореме, доказанной на стр. 35, формулой $S = A + B \lg V$, где S — теплота, V — объем газа после сжатия, A и B — произвольные постоянные, зависящие от первоначального объема газа, от его давления и от выбора единиц.

Теплоемкость, изменяясь с объемом по только что установленному закону, должна быть представлена выражением вида $z = A' + B' \lg V$, где A' и B' — произвольные постоянные, отличающиеся от постоянных A и B.

Повышение температуры, происходящее от сжатия газа, пропорционально отношению $\frac{S}{z}$ или $\frac{A + B \lg V}{A' + B' \lg V}$. Оно может быть выражено самим этим отношением; называя его через t, получим: $t = \frac{A + B \lg V}{A' + B' \lg V}$. Если первоначальный объем газа 1 и первоначальная температура 0°, то $t = 0$, $\lg V = 0$, откуда $A = 0$ и t представит не только повышение температуры, но и самую температуру, считая от термометрического нуля [25].

Данную нами формулу нельзя рассматривать как приложимую при очень больших изменениях объема газа. Мы считали повышение температуры обратно пропорциональным теплоемкости; это же непосредственно предполагает, что теплоемкость постоянна при всех температурах. Большие изменения объема вызывают в газе сильные изменения температуры, а ничто не указывает нам на постоянство теплоемкости при различных градусах, особенно при градусах, значительно удаленных друг от друга. Это постоянство есть только гипотеза, установленная для газов по аналогии с твердыми и жидкими телами, для которых она доказана в пределах некоторого участка термометрической шкалы, но неточность которой при повышении температуры больше 100° доказывается опытами Дюлонга и Пти * [26].

---

* Нет основания a priori полагать постоянство теплоемкости тел при различных температурах, т. е. полагать, что количества тепла будут производить равные приращения в термометрических градусах тела, даже если оно не будет менять ни состояния, ни плотности; например, если это будет упругая жидкость, заключенная в нерасширяющийся сосуд. Непосредственные опыты над твердыми и жидкими телами доказали, что между 0 и 100° одинаковые приращения теплоты вызывают приблизительно равные приращения в градусах температуры; но новейшие опыты Дюлонга и Пти («Annales de physique et de chimie», февраль, март, апрель 1818) показали, что это соответствие больше не существует при температурах значительно выше 100°, измеряются ли эти температуры термометром с ртутью, или термометром с воздухом.

Теплоемкости не только не остаются одинаковыми при разных температурах, но они даже не сохраняют между собой одинакового отношения, так что ни одна шкала температур не могла бы сразу установить постоянства всех теплоемкостей. Было бы интересно установить те же отступления для газообразных веществ; но опыты представляют здесь почти непреодолимые трудности.

Неправильности в теплоемкостях твердых тел, по нашему мнению, могут быть отнесены к скрытым теплотам, которые идут на начало плавления, на раз-

По закону Клемана и Дезорма, установленному непосредственным опытом, водяной пар, при каком бы давлении он ни был образован, содержит, при равных весовых количествах, одинаковые количества тепла, или, что то же самое, если пар будет без потери тепла механически сжиматься или расширяться, то он будет все время находиться в состоянии насыщения, если он был насыщенным первоначально [27]. В этом состоянии водяной пар может рассматриваться как постоянный газ; он должен подчиняться всем его законам. Следовательно, формула

$$t = \frac{A + B \lg V}{A' + B' \lg V}$$

должна быть к нему приложима и находиться в согласии с таблицей упругостей, следующих из непосредственных опытов Дальтона.

Действительно, можно убедиться, что наша формула при соответственном подборе произвольных постоянных представляет с большим приближением результаты опытов. Встречающиеся небольшие отступления не превышают тех, которые разумно приписать ошибкам наблюдения *.

мягчение, чувствующееся у большинства тел задолго до настоящего плавления. Это мнение может основываться на следующем: по тем же опытам Дюлонга и Пти увеличение теплоемкости с температурой больше в твердых телах, чем в жидких, хотя последние обнаруживают большее расширение. Если причина неправильности, на которую мы здесь указываем, реальна, то эта неправильность должна отсутствовать в газах.

* Чтобы определить произвольные постоянные A, B, A', B' по результатам, взятым из таблицы Дальтона, надо начать с вычисления объема пара по его давлению и температуре, что легко сделать по законам Мариотта и Гей-Люссака, причем вес пара первоначально должен быть дан.

Объем будет выражаться уравнением

$$V = C \frac{267 + t}{p},$$

где V — объем, t — температура, p — давление, C — постоянная величина, зависящая от веса пара и от выбранных единиц.

Вот таблица объемов, занимаемых 1 *г* пара, образующегося при различных температурах и, следовательно, при различных давлениях:

t или температура в градусах С	p или упругость пара в *мм* ртути	V или объем 1 *г* пара в *л*
0	5,060	185,0
20	17,32	58,2
40	53,00	20,4
60	144,6	7,96
80	352,1	3,47
100	760,0	1,70

Два первых столбца этой таблицы взяты из Traité de Physique Био (т. 1, стр. 272, 531). Третий вычислен по указанной выше формуле и на основании того опытного факта, что вода, превращаясь в пар при атмосферном давлении, занимает пространство в 1700 раз большее, чем в жидком состоянии.

Мы возвратимся теперь к нашей главной теме, от которой мы слишком удалились, — к движущей силе тепла.

Мы показали, что количество движущей силы, развиваемое при переносе теплорода от одного тела к другому, зависит исключительно от температуры этих двух тел, но мы не нашли соотношения между этими температурами и количеством развитой движущей силы. Сперва может показаться довольно естественным предположение, что при равных разностях температур развиваются равные количества движущей силы, т. е. например, переход данного количества теплорода от тела A, поддерживаемого при температуре 100°, к телу B, поддерживаемому при 50°, должен развить количество движущей силы, равное тому, которое разовьется при переносе того же теплорода от тела B, поддерживаемого при 50°, к телу C при 0°. Такой закон был бы весьма замечателен, но не видно достаточных оснований для принятия его a priori. Его справедливость мы исследуем строгими рассуждениями. Предположим, что операции, описанные на стр. 30, производятся последовательно над двумя количествами атмосферного воздуха, равными по весу и по объему, но взятыми при различных температурах; кроме того, положим разности температур тел A и B равными в обоих случаях; например у этих тел в одном случае температура будет 100° и 100° — h (h бесконечно мало), в другом — 1° и 1° — h. Количество полученной движущей силы есть в каждом случае разность между силой, развиваемой газом при его расширении, и силой, нужной для приведения его к первоначальному объему. Здесь эта разность, как легко убедиться простым рассуждением, которое мы не считаем нужным развивать, одинакова в обоих случаях: таким образом количество развитой движущей силы одно и то же.

Сравним теперь между собой количества тепла, употребленные в обоих случаях. В первом случае количество употребленного тепла есть то, которое тело A сообщает воздуху для поддержания его при температуре 100° во время его расширения; во втором — количество тепла, которое то же тело сообщает воздуху для поддержания его температуры

Употребляя три числа первого столбца и три соответственных числа третьего столбца, легко определить постоянные нашего уравнения:

$$t = \frac{A + B \lg V}{A' + B' \lg V}.$$

Мы не войдем в подробности вычислений, нужных для определения этих чисел; нам достаточно указать, что результаты

$$A = 2268, \qquad A' = 19{,}64$$
$$B = -1000, \qquad B' = 3{,}30$$

хорошо удовлетворяют указанным условиям, так что формула

$$t = \frac{2268 - 1000 \lg V}{19{,}64 + 3{,}30 \lg V}$$

весьма точно выражает соотношение, существующее между объемом пара и его температурой.

Заметим, что величина B' положительна и очень мала, это, повидимому, подтверждает предположение, что теплоемкость упругих жидкостей растет с объемом, но медленно.

при 1° во время совершенно такого же изменения объема. Если эти два количества тепла были бы равны между собой, то первоначально предположенный нами закон был бы справедлив. Но ничто не доказывает, что это так; мы даже увидим, что эти количества тепла различны.

Воздух, который, как мы предполагаем, занимает первоначально объем *abcd* (рис. 2—3) и находится при температуре 1°, может быть приведен в состояние, когда он будет занимать объем *abef* и достигнет температуры 100° двумя различными путями:

1. Сперва воздух можно нагреть, не меняя его объема, затем расширить, поддерживая температуру постоянной.

2. Можно начать с расширения, поддерживая температуру постоянной, и затем, когда он достигнет нового объема, нагреть.

Пусть a и b — количества тепла, соответственно употребленные в первой из двух операций, и b' и a' — количества тепла, соответственно употребленные во второй; так как окончательный результат этих обеих операций один и тот же, то количества тепла, употребленные в обоих случаях, должны равняться [28]; таким образом:

$$a + b = a' + b'$$

или

$$a' - a = b - b',$$

где:

a' — количество тепла, нужное для перехода газа от 1 до 100°, когда он занимает объем *abef*,

a — количество тепла, нужное для перехода газа от 1 до 100°, когда он занимает объем *abcd*.

В первом случае плотность воздуха меньше, чем во втором, а по опытам Делароша и Берара, уже цитированным на стр. 39, его емкость к теплоте должна быть немного больше.

Величина a' больше a, отку, а b больше b'. Отсюда, обобщая положение, мы заключаем:

Количество тепла от изменения объема газа тем больше, чем выше температура.

Так например, нужно больше теплорода для поддержания при 100° определенного количества воздуха при удвоении его объема, чем для поддержания температуры при 1° того же воздуха при том же расширении.

Эти неравные количества производят, между прочим, как мы видели, равные количества движущей силы при равных паден ях теплорода, взятых на разных высотах термометрической шкалы; откуда получаем следующее заключение:

Падение теплорода производит больше движущей силы при низких градусах, чем при более высоких [29].

Так, данное количество теплоты разв ет больше движущей силы, переходя от тела, поддерживаемого при 1°, к телу, поддерживаемому при 0°, чем если бы эти тела обладали температурами 101 и 100°.

Но разница мала; она будет нуль, если емкость воздуха к теплоте будет оставаться постоянной, несмотря на изменения плотности.

По опытам Деларош а и Берара эта емкость меняется мало, так мало, что замеченная разность, строго говоря, может быть отнесена к ошибкам наблюдений или каким-либо обстоятельствам, на которые не было обращено внимания.

Мы не в состоянии точно определить, основываясь только на имеющихся экспериментальных данных, закон, по которому меняется движущая сила тепла в зависимости от градусов термометрической шкалы. Этот закон связан с законом изменения теплоемкости газов с температурой, — законом, который опыт не позволил нам еще узнать с достаточной точностью *.

Мы определим здесь абсолютным образом движущую силу тепла, чтобы доказать наше основное положение, доказать, что агент, взятый для развития движущей силы тепла, действительно безразличен в отношении количества развитой силы. Мы выберем для доказательства несколько агентов: атмосферный воздух, пар воды, пар алкоголя.

Пусть сперва употребляется атмосферный воздух; операции будут производиться по методу, описанному на стр. 30—31. Мы сделаем следующие предположения.

Воздух взят при атмосферном давлении; температура тела A на одну тысячную градуса выше 0°; температура B равна 0°. Разница, как видно, очень малая, — обстоятельство здесь нужное.

---

* Если допустить постоянство теплоемкости газа, когда объем его не меняется, а меняется только температура, то анализ мог бы привести к зависимости между движущей силой и температурой. Как это сделать, мы покажем; кроме того, мы покажем, как некоторые из высказанных выше законов выражаются на алгебраическом языке.

Пусть r количество движущей силы, произведенной расширением заданного количества воздуха при его переходе от объема в 1 $л$ к объему v $л$, при постоянной температуре; при возрастании v на бесконечно малую величину dv r возрастает на dr и, по свойству движущей силы, dr будет равно приращению объема dv, умноженному на силу расширения упругой жидкости; если p эта сила расширения, то мы получим равенство:

$$dr = pdv. \qquad (1)$$

Положим постоянную температуру, при которой происходит расширение равной $t°$; если назовем через q упругую силу воздуха, занимающего объем 1 $л$ при той же температуре t, то по закону Мариотта:

$$v : 1 = q : p; \text{ откуда } p = \frac{q}{v}.$$

Если, теперь, P — упругая сила того же воздуха, занимающего прежний объем 1, но при температуре 0°, то по закону Гей-Люссака:

$$q = P + P\frac{t}{267} = \frac{P}{267}(267 + t),$$

откуда

$$\frac{q}{v} = p = \frac{P}{267} \cdot \frac{267 + t}{v}.$$

Называя для сокращения величину $\frac{P}{267}$ через N, перепишем равенство:

$$p = N\frac{t + 267}{v},$$

Увеличение объема воздуха при нашей операции будет $\frac{1}{116}+\frac{1}{267}$ первоначального объема: это увеличение весьма мало по абсолютному значению, но велико по отношению к разности температур между телами A и B.

Движущая сила, развитая в результате двух операций, описанных на стр. 30, будет с большим приближением пропорциональна увеличению объема и разности между давлениями воздуха при температуре 0,001 и 0°.

Эта разность, по закону Гей-Люссака, равняется $\frac{1}{267}$ тысячной упругой силы газа или довольно близка к $\frac{1}{267}$ тысячной атмосферного давления.

Атмосферное давление уравновешивает столб 10 *м* и $\frac{40}{100}$ *м* воды; $\frac{1}{267}$ тысячной этого давления равна $\frac{1}{267000}\cdot 10{,}40$ *м* водяного столба.

Что касается увеличения объема, то, по предположению, оно равно $\frac{1}{116}+\frac{1}{267}$ первоначального объема, занимаемого 1 *кг* воздуха при 0°

откуда, согласно равенству (1),

$$dr = N\frac{t+267}{v}\,dv.$$

Считая t за постоянную и беря интеграл от обеих частей, получим:

$$r = N(t+267)\lg v + c.$$

Полагая $r=0$ при $v=1$, получим $c=0$, откуда:

$$r = N(t+267)\lg v. \qquad (2)$$

Это будет движущая сила, развитая при расширении воздуха, переходящего при температуре t от объема 1 к объему v.

Если вместо того чтобы действовать при температуре t, будем совершенно таким же образом действовать при температуре $t+dt$, то развитая движущая сила будет:

$$r+\delta r = N(t+dt+267)\lg v.$$

Вычитая равенство (2), получим:

$$\delta r = N\lg v\,dt. \qquad (3)$$

Пусть e — количество тепла, употребленное для поддержания температуры газа постоянной при его расширении; по рассуждениям стр. 30—31, δr будет движущая сила, развитая падением количества тепла e от температуры $t+dt$ к температуре t. Назовем через u движущую силу, развитую падением единицы количества тепла от температуры t к температуре 0°; по общему принципу, развитому на стр. 30, это количество должно зависеть единственно от t, оно может быть представлено функцией Ft, откуда $u=Ft$ [30].

Когда t возрастает и становится равным $t+dt$, то u становится равным $u+du$, откуда:

$$u+du = F(t+dt).$$

Вычитая предыдущее равенство, получим:

$$du = F(t+dt) - Ft + F'tdt.$$

и равного, на основании плотности воздуха, 0,77 $м^3$; таким образом, произведение

$$\left(\frac{1}{116}+\frac{1}{267}\right)\cdot 0{,}77\cdot\frac{1}{267000}\cdot 10{,}40$$

выразит развитую движущую силу. Эта сила здесь выражена в куб. метрах воды, поднятых на высоту одного метра.

Производя указанные умножения, получим 0,000000372.

Определим теперь количество тепла, употребленное для получения этого результата, т. е. количество тепла, перешедшего от тела A к телу B.

Это, очевидно, есть количество движущей силы, произведенное падением единицы количества тепла от температуры $t+dt$ до температуры t. Если количество тепла равнялось бы не единице, а e, то произведенная движущая сила была бы

$$edu = eF'tdt. \qquad (4$$

Но edu есть то же, что δr; обе величины суть силы, развитые падением количества тепла e от температуры $t+dt$ к температуре t, следовательно

$$edu = \delta r$$

и, по равенствам (3) и (4):

$$eF'tdt = N \lg v\ dt,$$

откуда, деля на $F'tdt$:

$$e = \frac{N}{F't}\lg v = T\lg v,$$

называя через T отношение $\frac{N}{F't}$, которое есть функция только t.

Уравнение

$$e = T\lg v$$

есть аналитическое выражение закона, высказанного на стр. 35; оно общее для всех газов, так как законы, которыми мы пользовались, применимы для всех газов.

Если мы назовем через s количество тепла, необходимое для приведения воздуха, с которым мы действуем, от объема 1 и температуры 0° к объему v и температуре t, то разность между s и e будет равняться количеству тепла, нужного для повышения температуры воздуха при объеме 1 от 0° к t. Это количество зависит только от t; назовем его U; оно будет какой то функцией t;

$$s = e + U = T\lg v + U.$$

Дифференцируя это равенство только по t и обозначая через T' и U' производные T и U, получим:

$$\frac{ds}{dt} = T'\lg v + U'. \qquad (5$$

$\frac{ds}{dt}$ есть не что иное, как теплоемкость газа при постоянном давлении, и наше равенство (5) есть аналитическое выражение закона, высказанного на стр. 5

Если мы предположим теплоемкость постоянной при всех температурах (гипотеза, разобранная выше, на стр. 40), то количество $\frac{ds}{dt}$ не будет зависеть от t; поэтому, чтобы удовлетворить уравнению (5) для двух частных значений v, нужно, чтобы T' и U' не зависели от t; таким образом мы будем иметь $T' = c$, величине постоянной; умножая T' и c на dt и беря интеграл от обеих частей, найдем:

$$T = ct + c_1$$

Тело A дает:

1) Теплоту, нужную для повышения температуры 1 *кг* воздуха от 0 до 0,001°.

2) Количество тепла, необходимое для поддержания температуры воздуха при 0,001° при его расширении на $\frac{1}{116}+\frac{1}{267}$.

Первое из этих количеств тепла весьма мало сравнительно со вторым, мы им пренебрежем.

Второе, по рассуждениям стр. 33, равно количеству тепла, нужного для повышения температуры 1 *кг* воздуха на 1° при атмосферном давлении.

или, так как $T=\frac{N}{F't}$, то

$$F't=\frac{N}{T}=\frac{N}{ct+c_1};$$

умножая ту и другую часть на dt и интегрируя, получим:

$$Ft=\frac{N}{c}\lg(ct+c_1)+c_2$$

или, меняя произвольные постоянные и замечая, что $F't$ есть нуль при $t=0°$,

$$Ft=A\lg\left(1+\frac{t}{B}\right). \qquad (6)$$

Таким образом функция Ft могла бы быть найдена, и мы были бы в состоянии определить движущую силу для любого падения теплоты; но последнее заключение основывается на гипотезе постоянства теплоемкости газов при постоянном объеме, правильность которой еще недостаточно подтверждена опытом. До нового подтверждения наше уравнение (6) может считаться правильным только в небольшой области термометрической шкалы.

Как мы заметили, в уравнении (5) первый член представляет теплоемкость газа при объеме v. Так как опыт показал, что эта теплота, несмотря на большие изменения объема, меняется очень мало, то коэфициент T' при $\lg v$ должен быть очень малой величиной. Полагая его равным нулю и умножая на dt уравнение

$$T'=0,$$

найдем интегрированием:

$$T=C,$$

т. е. постоянной величине. Но

$$T=\frac{N}{F't},$$

откуда

$$F't=\frac{N}{T}=\frac{N}{C}=A,$$

откуда вторым интегрированием получается:

$$Ft=At+B.$$

Так как для $t=0$ и $Ft=0$, то, следовательно,

$$Ft=At,$$

т. е. движущая сила пропорциональна падению теплорода. Это есть аналитическое представление сказанного на стр. 42 — 43 [31].

По опытам Деларош и Берара над теплоемкостью газов, теплоемкость воздуха есть 0,267 теплоемкости воды при равных весах. Если мы примем за единицу теплоты количество, необходимое для нагревания на 1° воды, весом в 1 *кг*, то количество, нужное для повышения на 1° температуры 1 *кг* воздуха, будет 0,267. Таким образом, количество тепла, отданное телом A, будет

0,67 единицы.

Это тепло способно развить 0,000000372 ед. движущей силы при падении от 0,001 до 0°. При падении в 1000 раз большем, т. е. при падении на 1°, движущая сила с большим приближением будет в 1000 раз больше первой, т. е.

0,000372 единицы.

Если теперь вместо 0,267 ед. тепла мы употребим 1000 единиц, то произведенная движущая сила будет дана пропорцией:

$$0{,}267 : 0{,}000372 = 1000 : x,$$

откуда

$$x = \frac{372}{267} = 1{,}395 \text{ единицы.}$$

Таким образом, 1000 ед. тепла, переходя от тела, поддерживаемого при температуре 1°, к другому телу при температуре 0°, произведут при употреблении воздуха

1,395 ед. движущей силы.

Мы сравним этот результат с тем, который получится при воздействии тепла на водяной пар.

Пусть 1 *кг* жидкой воды заключен в цилиндрический сосуд *abcd* (рис. 4) между дном *ab* и поршнем *cd*. Предположим также, что мы имеем два тела A и B, оба поддерживаемые при постоянной температуре, причем температура A выше температуры B, но на весьма малую величину. Представим себе теперь следующие операции:

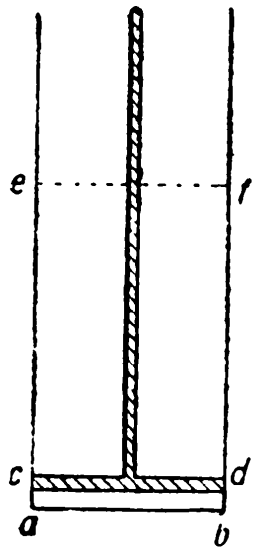


Рис. 4.

1. Вода приведена в соприкосновение с телом A, поршень переходит из положения *cd* в положение *ef*. Образуется пар при температуре тела A, чтобы заполнить пустоту, получающуюся вследствие расширения сосуда: мы полагаем сосуд *abef* достаточно большим, чтобы вся вода могла в нем заключаться в виде пара.

2. Тело A удаляется; пар приводится в соприкосновение с телом B; часть пара превращается в жидкость, его упругость уменьшается, поршень возвращается из *ef* в *cd*, остальная часть пара сжижается благодаря сжатию и одновременному соприкосновению с телом B.

3. Тело B удаляется, вода снова приводится в соприкосновение с телом A и возвращается к его температуре; возобновляется первый период и т. д.

Количество движущей силы, развитой в полном кругу операций, измеряется произведением из объема пара и разности между его упругостями при температуре тела A и тела B.

Что касается употребленного тепла, т. е. перенесенного от тела A к телу B, то, очевидно, это есть количество, нужное для превращения воды в пар, пренебрегая каждый раз маленьким количеством, идущим для повышения температуры жидкой воды от температуры тела B до тела A.

Положим температуру тела A равной 100° и тела B равной 99°; разность упругостей, по таблице Дальтона, будет 26 *мм* ртутного столба, или 0,36 *м* водяного столба. Объем, занимаемый паром, в 1700 раз больше объема воды. Если мы оперируем с 1 *кг*, это будет 1700 *л*, или 1,700 $м^3$.

Таким образом, количество развитой движущей силы выражается произведением $1{,}700 \cdot 0{,}36 = 0{,}611$ в единицах того же рода, что мы употребляли до сих пор.

Количество употребленного тепла есть количество, нужное для превращения в пар воды, уже приведенной к температуре 100°. Это количество дается опытом: его нашли равным 550° или, говоря строго, 550 наших ед. тепла.

Отсюда 0,611 ед. движущей силы получаются в результате употребления 550 ед. тепла.

Количество движущей силы, получаемой от 1000 ед. тепла, дается пропорцией:

$$550 : 0{,}611 = 1000 : x,$$

откуда

$$x = \frac{611}{550} = 1{,}112.$$

Другими словами, 1000 ед. тепла, перенесенных от тела при температуре 100° к другому телу при температуре 99°, произведут, воздействуя на водяной пар, 1,112 ед. движущей силы.

Число 1,112 отличается, приблизительно, на $^1/_4$ от 1,395, найденного прежде для значения движущей силы, развиваемой 1000 ед. тепла, воздействующего на воздух, но нужно заметить, что в этом случае температуры были 1 и 0°, в то время как здесь они 100 и 99°. Разность температур, правда, одна и та же, но она находится не на одинаковых высотах термометрической шкалы. Чтобы сделать полное сравнение, нужно вычислить движущую силу, развиваемую паром, образуемым при 1° и конденсирующимся при 0°; для этого надо знать количество тепла, заключенного в паре, образованном при 1°. Закон, установленный Клеманом и Дезормом и высказанный выше на стр. 41, дает нам эти данные. Так как содержание теплорода в паре воды одно и то же, при какой бы температуре ни происходило парообразование, то если было нужно 550° теплоты для испарения воды, уже приведенной к 100°, то для испарения того же количества воды, взятого при 0°, будет нужно 550 + 100 или 650°.

Употребляя это значение и рассуждая точно так, как мы рассуждали для воды при 100°, найдем, как легко в том убедиться, число

1,290

для движущей силы, развитой 1000 ед. тепла, действующими на водяной пар между 1 и 0°.

Это число приближается больше, чем первое, к числу

$$1{,}395.$$

Оно отличается от этого числа только на $\frac{1}{13}$, ошибка, не превышающая предполагаемых пределов точности, принимая во внимание большое число различных данных, которыми мы вынуждены были пользоваться для получения этого сближения. Таким образом, в одном частном случае наш основной закон является подтвержденным *.

Мы рассмотрим теперь другой случай, когда теплота действует на пары алкоголя.

Рассуждения здесь совершенно те же, что и для паров воды; меняются только данные.

Чистый алкоголь кипит при обыкновенном давлении при 78,7°. Килограмм алкоголя поглощает, по Деларошу и Берару, 207 ед. тепла при превращении в пар той же температуры 78,7°.

Упругость паров алкоголя, при понижении температуры на 1° ниже точки кипения, уменьшается на $\frac{1}{25}$, т. е. становится на $\frac{1}{25}$ меньше атмосферного давления (по крайней мере, так следует из опытов Беганкура, сообщенных во второй части Architecture hydraulique de Prony, p. 180, 195) **.

Употребляя эти данные, получим, что при воздействии на 1 *кг* алкоголя при температуре 78,7 и 77,7° развитая движущая сила будет 0,251 единицы.

Она получается в результате употребления 207 ед. теплоты. Для 1000 ед. надо составить пропорцию:

$$207 : 0{,}254 = 1000 : x,$$

откуда

$$x = 1{,}230.$$

---

* В одном мемуаре Пти («Annales de physique et de chimie», июль, 1818, стр. 291) можно найти определение движущей силы теплоты, действующей на воздух и на водяной пар. Согласно результату, употребление воздуха оказывается много выгоднее.

Но это происходит от того, что действие тепла учитывается совершенно недостаточным образом.

** Дальтон полагал, на основании своих наблюдений, что пары различных жидкостей на равных термометрических расстояниях от точки кипения имеют одинаковые упругости, но этот закон не точен, он является только приближением. То же имеет место относительно закона пропорциональности между скрытой теплотой парообразования и плотностью (Депре, «Annales de physique et de chimie», т. 16, стр. 105 и т. 24, стр. 323). Вопросы этого рода тесно связаны с вопросом о движущей силе огня. Недавно Дэви и Фарадей, после великолепных опытов над ожижением газов значительными давлениями, старались определить изменение упругости этих ожиженных газов при малых изменениях температуры. Они имели в виду применение новых жидкостей для развития движущей силы («Annales de physique et de chimie», январь 1824, стр. 80). По изложенной выше теории можно вперед сказать, что употребление этих жидкостей не представит выгод в смысле экономии тепла. Выгоды могут заключаться только в низкой температуре, при которой возможно было бы действовать, и в источниках, от которых по этой причине можно было бы брать теплород.

Это число немного больше 1,112, полученного при употреблении пара воды между температурами 100 и 99°. Но если положить, что водяной пар употребляется при температурах 78 и 77°, то, пользуясь законом Клемана и Дезорма, найдем, что 1000 ед. тепла производят 1,212 ед. движущей силы на 1000 ед. тепла. Это последнее число, как видно, весьма близко к 1,230, оно отличается от него на $\frac{1}{50}$ [32].

Мы хотели бы сделать дальнейшие вычисления этого рода, например вычислить движущую силу, развиваемую при воздействии теплоты на твердые тела и жидкости, при замерзании воды и т. д., но современная физика не дает нам необходимых данных *.

Основной закон, который мы старались установить, требует, по нашему мнению, новых подтверждений, чтобы быть вне всякого сомнения; он опирается на признаваемую в настоящее время теорию тепла, которая, нужно сознаться, не представляется нам непоколебимой твердости [33]. Решить вопрос могут только новые опыты. Пока мы будем заниматься приложением высказанных выше теоретических идей, считая их точными, и будем изучать различные способы, предложенные до настоящего времени для развития движущей силы тепла [34].

Несколько раз предлагали развивать движущую силу воздействием теплоты на твердые тела.

Образ действия, представляющийся наиболее естественным, это — закрепить неизменно один из концов твердого тела, например металлического стержня, а другой конец прикрепить к подвижной части машины; потом последовательными нагреваниями и охлаждениями изменять длину стержня и таким способом производить движения. Постараемся разобрать, будет ли выгодным этот способ развивать движущую силу.

Мы показали, что наиболее выгодный способ употребления тепла для получения движущей силы тот, при котором все изменения температуры, происходящие в телах, обязаны изменению объема. Чем строже выполнено это условие, тем выгоднее использовано тепло. Действуя же описанным выше образом мы будем весьма далеки от выполнения этого условия; ни одно изменение температуры здесь не происходит вследствие изменения объема; все происходит от соприкосновения тел различно нагретых: соприкосновения металлического стержня то с телом, сообщающим ему тепло, то с телом, отнимающим от него тепло.

Единственное средство выполнить указанное условие, — это действовать с твердым телом совершенно так, как мы поступали с воздухом и как описано на стр. 27—28. Но для этого необходимо одним изменением объема твердого тела произвести значительные изменения температуры, по крайней мере, если мы желаем использовать значительные падения теплорода: но это, кажется, невыполнимо. Многие соображения заставляют действительно думать, что изменения температуры твердых тел или жидкостей, благодаря сжатию или растяжению, будут довольно малы, а именно:

* Чего нам недостает, — это упругой силы, которую развивают твердые тела и жидкости при заданном увеличении температуры, и количества тепла, поглощенного или выделенного при изменении объема этих тел.

1. Часто наблюдают в машинах (в частности в тепловых машинах) твердые тела, выдерживающие значительные усилия то в одном, то в другом направлении, и хотя в некоторых случаях эти усилия так велики, как это только позволяет природа веществ, употребляемых в дело, изменения температуры мало заметны.

2. При выбивании медалей, при прокатке и при вытягивании проволок металлы испытывают наибольшие сжатия, какие наши средства позволяют получить при употреблении наиболее твердых и стойких инструментов. Несмотря на это, повышение температуры незначительно: если бы оно было значительно, то употребляемые стальные части скоро потеряли бы закалку.

3. Известно, что на твердые тела и жидкости надо произвести очень большие воздействия для уменьшения их объемов на величину, сравнимую с уменьшением, происходящим при охлаждении (например охлаждении от 100 до $\theta°$). Охлаждение же требует большего отнятия теплорода, чем требует простое уменьшение объема. Если бы это уменьшение объема производилось механическими средствами, то развитая теплота не могла бы изменить температуру тел на столько градусов, как это делает охлаждение. Для этого потребовалось бы, конечно, чрезвычайно большое усилие.

Так как твердые тела способны лишь к малым изменениям температуры при изменениях объема, а при наилучшем использовании тепла для развития движущей силы всякое изменение температуры должно происходить от изменения объема, то твердые тела представляются мало пригодными для развития этой силы.

Жидкие тела в таком же точно положении; по тем же причинам их следует признать непригодными *.

Мы не говорим здесь о практических трудностях, они будут бесчисленны. Движения, производимые расширением и сжатием твердых тел или жидкостей, очень малы; для их увеличения пришлось бы пользоваться сложными механизмами; пришлось бы употреблять наиболее прочные материалы для передачи колоссальных давлений; наконец следующие друг за другом операции происходили бы лишь весьма медленно по сравнению с операциями в обычных тепловых машинах, так что машины больших размеров и высокой стоимости производили бы лишь незначительные действия.

Упругие жидкости, газы или пары, суть орудия, поистине предназначенные для развития движущей силы тепла. Они соединяют все необходимые условия для хорошего выполнения этой задачи. Их легко сжимать; они обладают свойством почти неограниченно расширяться; изменения объема вызывают в них большие изменения температуры, наконец, они очень подвижны, их легко быстро нагревать и охлаждать, легко переносить с одного места в другое, что позволяет им быстро выполнять требуемые от них действия.

Можно легко представить себе множество машин, способных развивать движущую силу тепла при потреблении упругих жидкостей;

* Недавние опыты Эрстеда (Oersted) над сжимаемостью воды показали, что при давлении в 5 *atm* температура этой жидкости не испытывает заметного изменения («Annales de physique et de chimie», февраль 1823, p. 1921).

но, каким бы образом это ни делалось, нельзя терять из виду следующие принципы:

1. Температура газа должна быть первоначально как можно выше, чтобы получить большое падение теплорода и отсюда значительное развитие движущей силы.

2. По той же причине охлаждение должно быть как можно больше.

3. Переход упругой жидкости от наиболее высокой температуры к наиболее низкой должен происходить от увеличения объема, т. е. охлаждение газа должно происходить самостоятельно от его расширения.

Предел температуры, до которой можно первоначально довести газ, это температура, развиваемая при сгорании; она очень высока.

Предел охлаждения — это температура наиболее холодных тел, которыми можно легко располагать и в большом количестве: этим телом обычно является вода окружающей местности.

Что касается третьего условия, то оно мешает развитию движущей силы тепла при больших разностях температур, мешает использовать большие падения теплорода. В самом деле, тогда газ должен благодаря расширению перейти от очень высокой температуры к очень низкой; это требует большого изменения объема и плотности, а это, в свою очередь — чтобы газ был первоначально взят при очень высоком давлении или достиг бы расширением колоссального объема. Оба условия — трудно выполнимые. Первое делает необходимым употребление очень крепких сосудов для содержания газа, находящегося одновременно при сильном давлении и высокой температуре; второе — весьма больших сосудов.

В этом, действительно, заключаются главные трудности, мешающие использовать большую часть движущей силы тепла. Благодаря этим границам мы вынуждены пользоваться малым падением теплорода, в то время как сгорание угля дает средства пользоваться весьма значительным падением.

В обычных паровых машинах упругая жидкость образуется при давлении, не превышающем 6 *am*, соответствующем, приблизительно, 160°, и в редких случаях конденсация происходит при температуре значительно ниже 40°; падение теплорода от 160 до 40° составляет 120°, в то время как горением можно было бы создать падение на 1000 и до 2000°.

Чтобы это сделать более понятным, напомним, что именно мы назвали падением теплорода: это — переход теплоты от тела A, где температура повышена, к другому телу B, где она более низка. Мы говорим, что падение теплорода равно 100 или 1000°, когда разность температур между телами A и B есть 100 или 1000°.

В паровой машине, работающей при давлении в 6 *am*, температура котла 160°: это есть тело A; оно поддерживается соприкосновением с топкой при постоянной температуре в 160° и непрерывно сообщает тепло, необходимое для парообразования.

Холодильник является телом B; он поддерживается потоком холодной воды при, приблизительно, постоянной температуре в 40°; он все время поглощает теплород, приносимый ему паром от тела A.

Разность температур между этими двумя телами есть 160 — 40, или 120°; вот почему мы говорим, что падение теплорода здесь равно 120°.

Так как уголь способен сгоранием развить температуру, превышающую 1000°, а вода, которой мы располагаем обычно в нашем климате, имеет около 10°, то легко можно получить падение теплорода в 1000°,—падение, из которого только 120° использовываются паровыми машинами. Кроме того, эти 120° утилизируются не целиком. Всегда есть значительные потери, происходящие от бесполезного восстановления равновесия теплорода.

Теперь легко заметить, каковы причины преимущества машин высокого давления над машинами более низкого давления: *это преимущество, очевидно, лежит в возможности использовать бóльшее падение теплорода*. Пар, образуясь при более сильном давлении, находится при более высокой температуре, и так как температура холодильника остается всегда приблизительно одной и той же, то, очевидно, падение теплорода становится больше.

Но для получения от машины высокого давления действительно выгодных результатов надо, чтобы падение теплорода использовалось в ней наилучшим способом. Недостаточно пару образоваться при высокой температуре: нужно, чтобы, благодаря увеличению своего объема, он охладился до достаточно низкой температуры. Отличительным признаком хорошей паровой машины является не только употребление пара высокого давления, *но использование его давления, меняющегося и непрерывно убывающего в весьма широких пределах* *.

---

* Этот принцип, настоящая основа паровых машин, был развит с большой ясностью Клеманом в мемуаре, представленном Академии наук несколько лет назад. Этот мемуар никогда не был опубликован, но, благодаря любезности автора, я познакомился с ним. В нем принцип не только установлен, но и приложен к разным системам паровых машин, обычно находящихся в употреблении движущая сила каждой определена по закону, изложенному на стр. 41, и сравнена с результатами опытов. Принцип, о котором здесь идет речь, настолько мало известен и мало оценен, что недавно Перкинс (Perkins), известный механик в Лондоне, построил машину, где пар, образуясь при давлении в 35 *am* давлении, до сих пор не применявшемся, не испытывает никакого увеличения объема, как в этом легко убедиться при самом поверхностном знакомстве с этой машиной. Она состоит из одного, весьма небольшого, цилиндра, который при каждом движении целиком заполняется паром при давлении в 35 *am*. Пар и производит действия расширением, так как ему не предоставляется пространства, где бы он мог это сделать; его тотчас конденсируют по выходе из цилиндра. Он работает только при одном давлении в 35 *am*, а не при непрерывно убывающем, как это требует его правильное употребление. Машина Перкинса не оправдала первоначально возложенных на нее надежд. Думали, что экономия угля, достигаемая этой машиной, будет $\frac{9}{10}$ по отношению к хорошим машинам Уатта и в ней находили еще другие преимущества («Annales de physique et de chimie», апрель 1823, стр. 429). Эти предположения не подтвердились. Несмотря на это машина Перкинса есть ценное изобретение: она показала возможность употреблять пар значительно более высокого давления, чем это делалось до сих пор при соответственных изменениях она может привести к действительно полезным результатам.

Уатт, которому принадлежат почти все значительные улучшения паровых машин и который довел эти машины до совершенства, в настоящее время трудя

Чтобы как-нибудь почувствовать a posteriori преимущество машин высокого давления, заставим пар, образованный при атмосферном давлении, входить в цилиндрический сосуд *abcd* (рис. 5) под поршень *cd*, соприкасавшийся первоначально с дном *ab*; пар, подняв поршень от *ab* до *cd*, будет далее выполнять свои действия каким-либо образом, нам неинтересным.

Заставим поршень, поднявшийся до *cd*, опуститься до *ef*, не позволяя пару ни выйти, ни потерять теплород. Пар будет загнан в пространство *abef* и одновременно повысит плотность, упругую силу и температуру.

Если бы пар образовался не при атмосферном давлении, а при тех условиях, при которых он находится, будучи сжат до объема *abef*, то он, продвинув при вхождении поршень от *ab* до *ef*, продвинул бы его еще от *ef* до *cd* единственно своим расширением, и движущая сила была бы больше, чем в первом случае. В самом деле, движение поршня, равное по амплитуде, имело бы место при большем давлении, хотя и переменном, хотя и непрерывно уменьшающемся.

превосходимого, также первый употребил пар при непрерывно увеличивающемся объеме. Во многих случаях он прекращал впуск пара в цилиндр на половине, трети, четверти всего хода поршня, дальнейшее движение поршня производилось при все убывающем давлении. Первые машины, работающие согласно этому принципу, относятся к 1778 г. Уатт пришел к этой идее в 1769 г. и в 1782 г. взял патент.

Приводим таблицу, помещенную в патенте Уатта. Он предположил, что пар вводится в цилиндр в первую четверть движения поршня, и вычислил среднее давление, разбив движение на двадцать частей [35].

Часть, пройденная поршнем от края цилиндра		Убывающее давление пара, считая полное давление за 1	
0,05	Пар свободно выходит из котла	1	Полное давление
0,10		1	
0,15		1	
0,20		1	
Четверть—0,25		1	
0,30	Пар заперт, уменьшение давления происходит только от разрежения	0,830	
0,35		0,714	
0,40		0,625	
0,45		0,555	
Половина—0,50		0,500	—Половина первоначального давления
0,55		0,454	
0,60		0,417	
0,65		0,385	
0,70		0,375	
0,75		0,333	—Треть
0,80		0,312	
0,85		0,294	
0,90		0,277	
0,95		0,262	
Дно цилиндра—1,00		0,250	—Четверть
		Сумма 11,583	

Среднее давление $\frac{11,583}{20} = 0,579.$

Пар же для своего образования потребовал почти равное количество теплорода: только теплород был взят при более высокой температуре.

После рассуждений этого рода стали делать машины с двумя цилиндрами, изобретенные Горнбловером (Hornblower) и улучшенные Вульфом; они считаются наиболее выгодными в смысле экономии топлива. Эти машины состоят из небольшого цилиндра, наполняющегося при каждом такте более или менее полно паром (иногда целиком), и из второго цилиндра, обычно по объему в 4 раза большего, чем первый, и получающего пар, только уже проработавший в первом цилиндре. Таким образом в конце работы пар, по крайней мере, учетверяет объем. Из второго цилиндра он непосредственно направляется в холодильник, но, понятно, его можно было бы впустить в третий цилиндр, вчетверо больший второго, где его объем стал бы в 16 раз больше первоначального. Главные препятствия, мешающие употреблению третьего цилиндра, это — объем, который ему следовало бы придать, и большие отверстия, которые нужно было бы сделать для прохождения пара *.

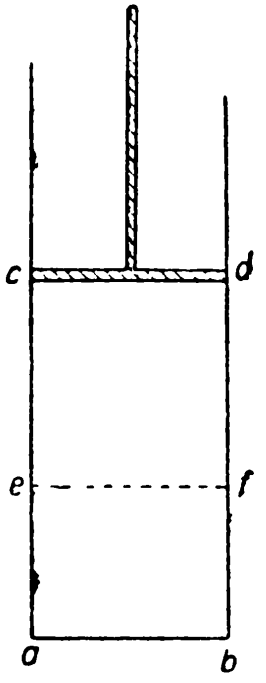


Рис. 5.

Мы более не будем говорить на эту тему; входить в детали конструкции тепловых машин не наша

Из таблицы он заметил, что среднее давление больше половины первоначального, и поэтому при употреблении количества пара в одну четверть получается действие большее, чем половина.

Уатт предполагал, что пар при расширении подчиняется закону Мариотта; это не следовало бы считать точным: во-первых, упругая жидкость, расширяясь, охлаждается; во-вторых, ничто не доказывает, что часть этой жидкости не конденсируется благодаря расширению. Также Уатт должен был бы учесть силу, нужную для удаления пара, остающегося после конденсирования и остающегося в тем большем количестве, чем дальше шло разрежение. Доктор Робинзон (Robinson) прибавил к работе Уатта простую формулу для вычисления действия расширения пара, но эта формула также страдает указанными недостатками. Она все же полезна конструкторам, давая им приближенное значение, пригодное для практики. Мы сочли полезным сообщить эти факты, так как они мало известны, особенно во Франции. Здесь строят машины по моделям изобретателей, обращая мало внимания на то, какие мотивы руководили последними. Забывание основ часто вводило в грубые ошибки. Первоначально хорошо задуманная машина портится в руках неопытных строителей, вводящих в нее незначительные улучшения, но пренебрегающих основными условиями, которые они не сумели оценить.

* Выгоду двух цилиндров перед одним легко заметить. В одном цилиндре импульс поршня был бы весьма различен в начале и в конце движения. Пришлось бы все части, предназначенные для передачи движения, сделать достаточно прочными, чтобы выдержать начальный импульс, и хорошо пригнать их друг к другу, чтобы они противостояли резким движениям, которым будут подвергнуты; иначе они скоро разрушатся. Именно, коромысла, подшипники, кривошип, шатун и первые зубчатые колеса наиболее будут чувствовать неодинаковость импульса. Кроме того, цилиндр должен быть достаточно крепким, чтобы выдержать наиболее высокое давление, и достаточно большого объема, чтобы уместить пар после его расширения. Употребляя же два последующих цилиндра, первый необходимо сделать крепким при малых размерах, что легко, а второй — больших размеров без особой прочности.

ровь: эти детали могут составить целую книгу, посвященную им специально, но такая книга пока не существует, по крайней мере, во Франции *.

Если расширение пара ограничивается, главным образом, размерами сосуда, где он должен разрежаться, то степень плотности, при которой его можно первоначально употреблять, ограничивается лишь прочностью сосуда, где пар образуется, т. е. прочностью котла. В этом отношении мы еще далеки от желаемого; устройство обычно употребляемых котлов весьма плохо, давление пара в них редко превышает 4 или 6 *am*, все же они часто взрываются и причиняют значительные несчастья. Без сомнения, можно избежать подобных несчастий и в то же время доводить пары до давлений, значительно превышающих обычные.

Кроме машин высокого давления с двумя цилиндрами, о которых мы говорили, существуют еще машины высокого давления с одним цилиндром. Большинство этих машин было построено двумя искусными английскими инженерами: Треветиком и Вивианом. Эти машины употребляют пар при очень высоком давлении, иногда в 8—10 *am*, но они без холодильников. Пар, после введения его в цилиндр, испытывает там значительное увеличение объема, но все же сохраняет давление больше атмосферного. Выполнив свою роль, он выбрасывается в атмосферу. Этот способ равносилен, в смысле полученной движущей силы, способу, при котором конденсация паров производится при 100°; очевидно, при нем теряется часть полезного действия, но указанные машины выгадывают на отсутствии холодильника и воздушного насоса. Они дешевле других, менее сложны, занимают меньше места, могут употребляться в местах, где нельзя располагать потоком холодной воды, достаточным для конденсации. В таких условиях они имеют неоцененное преимущество — их нельзя заменить другими. Эти машины употребляются, главным образом, в Англии для передвижения вагонеток для перевозки угля по рельсам как внутри шахт, так и под открытым небом [37].

Нам остается рассмотреть употребление постоянных газов и паров, иных, чем водяной, для развития движущей силы тепла.

Несколько раз пытались заставить теплоту воздействовать на атмосферный воздух для развития движущей силы. Этот газ представляет по отношению к водяному пару следующие преимущества и неудобства:

Машины с двумя цилиндрами, хотя и основаны на довольно хороших принципах, часто не дают ожидаемых от них результатов: причина заключается, главным образом, в трудности хорошо подобрать размеры отдельных частей машины, и поэтому они редко находятся в хорошем соотношении. Нет хороших моделей для постройки машин с двумя цилиндрами, в то время как существуют отличные модели для постройки машин системы Уатта. Отсюда проистекает разница в полезном действии машин одного рода и почти полная одинаковость в действии машин другого рода [36].

* В труде Héron de Villefosse под заглавием «De la Richesse minérale» (v. 3, p. 50 ff) можно найти хорошее описание паровых машин, ныне употребляемых при разработке копей. В Англии паровые машины довольно полно описаны в Британской энциклопедии. Некоторые из данных, которыми мы здесь пользуемся, взяты из этой книги.

1. Он представляет по отношению к водяному пару важное преимущество, так как имеет при том же объеме значительно меньшую емкость к теплу, а потому должен больше охлаждаться при одинаковых увеличениях объема (это доказывается сказанным выше). Было же показано, как важно изменением объема достичь наибольшего изменения температуры.

2. Водяной пар может быть образован только в котле, в то время как атмосферный воздух можно нагревать непосредственным сгоранием, происходящим в нем. Этим была бы избегнута не только большая потеря в количестве тепла, но и в его термометрических градусах. Преимущество принадлежит единственно атмосферному воздуху; другие газы им не обладают; нагреть их даже труднее, чем водяной пар.

3. Чтобы дать воздуху возможность сильно расшириться и расширением вызвать большое изменение температуры, надо взять его сперва при достаточно высоком давлении: его следовало бы сжать пневматическим насосом или каким-либо другим средством раньше, чем нагревать. Это потребует особого прибора, не существующего в паровых машинах. В последних вода при подаче в котел находится в жидком состоянии, и для подачи не требуется ничего, кроме небольшого питательного насоса.

4. Охлаждение пара при прикосновении с холодным телом происходит гораздо скорее и проще, чем охлаждение воздуха. Можно было бы выпускать воздух в атмосферу; это имеет то преимущество, что тогда охлаждающее тело излишне, а его не везде можно иметь. Но в этом случае расширение нельзя вести далеко: давление воздуха должно оставаться больше атмосферного.

5. Один из наибольших недостатков пара — это невозможность брать его при высокой температуре без употребления исключительно крепких сосудов. Не так для воздуха; для последнего не существует определенного соотношения между температурой и упругой силой.

Воздух представляется более пригодным, чем пар, для использования движущей силы падения теплорода при высоких градусах; при низких градусах водяной пар может быть более подходящ. Один и то же тепло может последовательно воздействовать на воздух и на водяной пар. Воздух надо оставить после его употребления при достаточно высокой температуре и вместо непосредственного выбрасывания в атмосферу заставить обойти около парового котла, как если бы он непосредственно исходил из топки.

Употребление атмосферного воздуха для развития движущей силы тепла на практике представит огромные трудности, но, может быть, не непреодолимые; если их удастся победить, то воздух обнаружит большие преимущества перед водяным паром *.

---

* Среди попыток развивать движущую силу огня посредством атмосферного воздуха следует отметить попытку Ниепсов, сделанную ими несколько лет назад во Франции; изобретатели назвали свой аппарат «pyréolophore». Вот, примерно, его устройство: атмосферный воздух наполнял при обычной плотности цилиндр с поршнем. Кроме того, туда вводился очень горючий материал в виде мелкого порошка, который несколько времени оставался в воздухе во взвешенным, наконец туда вводился огонь. Воспламенение производит почти такой эффект, как если бы внутри цилиндра находилась смесь воздуха и горючего газа

Что касается других постоянных газов, то они должны быть совсем отброшены: они имеют все недостатки атмосферного воздуха, не обладая ни одним из его преимуществ.

То же можно сказать о парах других жидкостей по отношению к водяному пару.

Если бы нашлось в большом количестве жидкое тело, испаряющееся при более высокой температуре, чем вода, — тело, пар которого при том же объеме имел бы меньшую теплоемкость, не действовал бы на металлы, идущие на постройку машины, то оно заслуживало бы предпочтения; но природа не дает нам подобного тела.

Несколько раз предлагали употреблять пары алкоголя и даже строили для этой цели машины, избегая смешивания пара с конденсирующей водой, т. е. подводя холодное тело снаружи, а не вводя его в машину. Думали, что пары алкоголя имеют большое преимущество, так как они обладают большей упругостью, чем пары воды при равных температурах. Мы же можем в этом видеть только новое препятствие. Главный недостаток водяных паров — это большая упругость при высоких температурах; этот же недостаток имеется у паров алкоголя, только в большей степени. Что касается преимущества в относительно большем развитии движущей силы, преимущества, которое надеялись получить, то мы знаем, на основании высказанного выше принципа, что оно мнимое [39].

На употребление водяных паров и атмосферного воздуха следует направить дальнейшие попытки улучшить тепловые машины; все усилия должны быть направлены к использованию с помощью этих агентов наибольшего падения теплорода.

например воздуха и углеводорода; происходит род взрыва, внезапное расширение упругой жидкости; это расширение используется, его заставляют целиком действовать на поршень. Последний получает движение некоторой амплитуды, и, таким образом, развивается движущая сила. После этого ничто не препятствует переменить воздух и возобновить операцию, подобную первой.

Эта машина, весьма замечательная и интересная, особенно новизной принципа, грешит в одном основном пункте. Вещество, употреблявшееся в качестве топлива (порошок ликоподия, употребляемый для получения пламени в театрах), так дорого, что этим уничтожается вся выгода. К несчастью, трудно найти топливо, более подходящее по цене, так как оно должно быть в виде тонкого порошка, вспышка которого происходила бы легко, быстро распространялась и оставляла бы после себя мало или совсем бы не оставляла золы.

Нам казалось бы более выгодным действовать не как Ниепсы, а сперва гнать воздух насосом, затем пропустить его через вполне замкнутую топку, вводя туда маленькими порциями топливо при помощи приспособления, легко осуществимого; затем заставить воздух выполнить работу в цилиндре с поршнем или в любом другом расширяющемся сосуде и, наконец, выбросить его в атмосферу или заставить пойти к паровому котлу для использования оставшейся температуры [38].

Главные трудности, встречаемые в этого рода операциях: заключить топку в помещение достаточной крепости и поддерживать при этом горение в должном состоянии, поддерживать различные части аппарата при умеренной температуре и мешать быстрой порче цилиндра и поршня; мы не думаем, чтобы эти трудности были непреодолимы.

Говорят, недавно в Англии были сделаны удачные попытки развить движущую силу воздействием тепла на атмосферный воздух. Мы совершенно не знаем, в чем заключались эти попытки, и были ли они произведены на самом деле.

Мы закончим, показав, как мы далеки при современных средствах от возможности использовать всю движущую силу топлива.

Один килограмм угля, сгорающий в калориметре, дает количество тепла, способное поднять на 1° С приблизительно 7000 *кг* воды, т. е. даст 7000 ед. тепла, согласно определению этой единицы (стр. 48).

Наибольшее возможное падение теплорода измеряется разностью температуры, развитой сгоранием, и температуры тела, употребляемого для охлаждения. Температуре сгорания трудно приписать другую границу, кроме той, при которой еще может существовать соединение между кислородом и горючим материалом.

Предположив, что 1000° являются этим пределом, мы безусловно будем ниже действительности. Пусть температура холодильника равна 0°.

Мы приближенно определили на стр. 49 количество движущей силы, развиваемой 1000 ед. теплоты при переходе от 100 к 99°: мы нашли ее равной 1,12 ед. силы, беря за единицу 1 кубический метр воды, поднятый на 1 метр высоты.

Если бы движущая сила была пропорциональна падению теплорода и была бы одна и та же при любых термометрических градусах, то не было бы ничего проще, как определить ее в пределах от 1000 до 0°; она равнялась бы:

$$1{,}12 \cdot 1000 = 1120;$$

но так как этот закон только приближенный и, быть может, сильно отличается от истинного при высокой температуре, то мы можем сделать только совсем грубое вычисление. Положим, что число 1120 нужно уменьшить вдвое, т. е. свести до 560.

Так как 1 *кг* угля развивает 7000 ед. тепла, а число 560 относится к 1000 ед., то его нужно умножить на 7, что даст

$$7 \cdot 560 = 3920.$$

Вот движущая сила 1 *кг* угля.

Чтобы сравнить этот теоретический результат с результатом опытов, посмотрим, сколько в действительности развивается движущей силы в лучших из известных тепловых машинах.

До сих пор наиболее выгодными являются большие машины с двумя цилиндрами, употребляемые для откачки воды в оловянных и медных рудниках Корнуэльса. Наилучшие результаты, даваемые ими, суть следующие: 56 млн. фунтов воды были подняты на 1 англ. фут при сжигании 1 boisseau $2^1/_2$ *л* угля (1 boisseau весит 88 фунтов). Это действие равноценно поднятию 195 $м^3$ воды на высоту 1 *м* на 1 *кг* угля, т. е. сжиганием 1 *кг* угля развивалось 195 ед. движущей силы *.

---

* Машина, дававшая указанные результаты, имела большой цилиндр диаметром в 45 дюймов и с ходом поршня в 7 футов. Машина употребляется для поднятия воды в одном руднике Корнуэльса, называемом Wheal Abraham. На этот результат надо смотреть как на некоторого рода исключение, он был временным и продержался лишь один месяц. Поднятие 30 млн. фунтов на 1 англ. фут на каждый 1 boisseau угля в 88 фунтов является прекрасным результатом для действия паровой машины; он иногда достигается машинами Уатта, но очень

195 ед. составляют только $\frac{1}{20}$ от 3920 — теоретического максимума; следовательно, только $\frac{1}{20}$ движущей силы горения была использована.

Мы же выбрали для нашего примера лучшую из известных паровых машин.

Большинство машин много хуже их. Например, старые машины Chaillot поднимают 20 $м^3$ воды на высоту в 33 *м* на 30 *кг* сожженного угля; это составляет 22 ед. движущей силы на 1 *кг* — результат в 9 раз меньший указанного выше и в 180 раз меньший теоретического максимума.

Нельзя надеяться хотя бы когда-либо практически использовать всю движущую силу топлива. Попытки, сделанные для приближения к этому результату, будут скорее вредными, чем полезными, если они заставят забыть другие важные обстоятельства. Экономия топлива — это лишь одно из условий, которые должны выполнять тепловые машины; при многих обстоятельствах оно второстепенно, оно часто должно уступать первенство надежности, прочности и долговечности машины, малому занимаемому месту, дешевизне ее установки и т. д.

В каждом случае суметь использовать должным образом удобства и экономность, отделить наиболее важные условия от второстепенных, подходящим образом их сбалансировать, чтобы с наиболее простыми средствами достигнуть наилучших результатов,—таковы должны быть основные способности человека, призванного управлять и приводить в согласие между собой работы себе подобных, чтобы заставить их действовать для какого-либо полезного дела.

редко превышается. Во французских мерах этот результат составляет 104 000 *кг*, поднятых на высоту 1 *м* при сгорании 1 *кг* угля. Если держаться обычного определения лошадиной силы, то машина в 10 *л. с.* должна подымать в 1 сек. 10 · 75 *кг* или 750 *кг* на высоту 1 *м*, или в час 750 · 3600 = 2 700 000 *кг* на 1 *м*. Полагая, что каждый килограмм угля подымает 104 000 *кг* на такую же высоту, то, чтобы узнать количество угля, сожженного 10-сильной машиной в 1 час, мы должны 2 700 000 разделить на 104 000, что даст $\frac{2700}{104} = 26$ *кг*, но чрезвычайно редко бывает, чтобы 10-сильная машина употребляла в 1 час меньше 26 *кг* угля.

ПРИМЕЧАНИЯ В. Р. БУРСИАНА и Ю. А. КРУТКОВА

САДИ КАРНО

Карно [Carnot, Sadi Nicolas Leonard (1796—1832)], старший сын L. N. M. Carnot *, родился в Париже 1 июня 1796 г. Он поступил в Политехническую школу (Ecole Polytechnique) в 1812 г. и окончил ее в конце 1814 г. с назначением в инженерные войска, имея перед собою блестящую и быструю служебную карьеру. Но так как надежда на такую карьеру исчезла после Ватерлоо и второй реставрации, когда отец Карно был окончательно осужден, а служба не давала ему ни досуга ни возможности к расширению научного образования, то он в 1819 г., после экзамена, перешел с чином поручика в главный штаб (état major). Он получил теперь возможность заняться с большим рвением математикой, физикой, химией, биологией и политической экономией. Карно был большим любителем музыки и ценителем прочих изящных искусств; в свободное от занятий время он любил заниматься спортом, например плаванием и фехтованием. В 1827 г. он был произведен в капитаны по инженерным войскам, но в следующем году оставил службу окончательно. Карно был слабого здоровья и еще подорвал его напряженными научными занятиями; заболев сперва скарлатиной, повлекшей за собою воспаление мозга, он, едва оправившись от этих болезней, скончался 24 августа 1832 г. от приступа холеры **.

Единственный труд, опубликованный самим Карно, это его мемуар «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», изданный книгоиздателем Башелье (Bachelier) в Париже в 1824 г. ***.

Мемуар этот не имел большого распространения; лишь в 1834 г. Клапейрон (E. Clapeyron) обратил на него внимание и повторил рассуждения Карно в статье того же названия («Journal de l'Ecole Polytechnique» *14*, 170, 1834), придав изложению вошедшую с тех пор в общее употребление аналитическую и графическую форму. Эта статья Клапейрона была перепечатана впоследствии в «Анналах Поггендорфа» («Pogg. Ann.» *59*, 446, 1843). Из этой статьи почерпнули свое знакомство с основными идеями Карно В. Томсон (William Thomson, впоследствии Lord Kelvin), развивавший их сначала на том же основании вещественной теории тепла, что и Карно и Клапейрон, а затем и Р. Клаузиус (Rudolf Clausius), одновременно с Томсоном (в последующих его работах) они сопоставили и сумели соединить в одно целое идеи Карно и принцип эквивалентности тепла и работы, чем и положили основание современной термодинамики. Работы эти относятся к 1850 и последующим годам.

Можно с уверенностью сказать, что лишь преждевременная смерть на 37-м году жизни помешала Карно закончить предпринятые им дальнейшие исследования по вопросу, которому он посвятил свой мемуар; из опубликованных его братом выдержек из дневника последних годов его жизни **** ясно видно

---

* Лазарь Карно — «l'organisateur de la victoire».

** См. переизданные его братом в 1878 г. в Париже «Reflexions», а также «Encyclopaedia brittanica» и «Ostwald's Klassiker» № 37.

*** Существует немецкий перевод мемуара Карно, помещенный в издании «Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften» (№ 37) и сделанный самим Оствальдом. Некоторые из примечаний Оствальда как чисто формального характера, так и содержащие оригинальные его мысли, нам, естественно, пришлось повторить почти дословно.

**** Даем перевод этого замечательного отрывка.

«Тепло не что иное, как движущая сила или, вернее, движение, изменившее свой вид; это движение частиц тел; повсюду, где происходит уничт

что Карно уже совершенно правильно формулировал для себя ту новую точку зрения на природу тепла и эквивалентности тепла и работы, которую мы находим лишь десяток лет спустя вполне обоснованно высказанной в работах Роберта Майера (1842), экспериментально подтвержденной Джоулем (James Prescott Joule) (начиная с 1843 г.) и распространенной на все области физики Гельмгольцем (1847). Если бы Карно было суждено довести до конца свои исследования, то, быть может, мы получили бы всецело из его рук основания термодинамики, в сущности, в готовом виде и гораздо раньше, чем они были установлены в действительности.

В дальнейших примечаниях мы предполагаем, что читатель знаком в общих чертах с основами термодинамики в их обычном изложении, так как только тогда, по нашему мнению, читатель сможет вполне оценить то высокое значение в истории науки, которое имеет это замечательное произведение. Для ознакомления с историей развития наших воззрений на природу тепла можно рекомендовать книгу Э. Маха «Die Prinzipien der Wärmelehre».

[1] Можно заметить, что использование движущей силы падения воды («белый уголь») в связи с развитием электротехнических методов передачи энергии на большие расстояния в настоящее время вновь приобрело самостоятельное и важное значение и имеет широкую будущность.

[2] Здесь уместно упомянуть о воздухоплавании, о котором во времена Карно серьезно говорить не приходилось. Оно находится в настоящее время, пожалуй, в таком же состоянии начала своего успешного развития, как пароходство в то время, когда Карно писал свой мемуар. Практически применимое решение проблемы воздухоплавания стало возможным только с появлением достаточно мощных по отношению к их весу двигателей внутреннего сгорания — особого вида тепловой машины, принципиальное преимущество которого было оценено уже самим Карно (стр. 57 и прим. [38]).

[3] Под термином «движущая сила» (puissance motrice) Карно понимает то, что в настоящее время принято называть *работой*, что следует из точного определения этого понятия, данного в примечании в тексте.

[4] Следуя примеру Оствальда, мы переводим chaleur — тепло или теплота, calorique — теплород. В вещественной теории тепла эти слова служат для обозначения одного и того же понятия, но, как замечает Оствальд, характерно то, что проводя аналогию с падением воды, Карно всегда говорит о падении *теплорода*.

жение движущей силы, возникает одновременно теплота в количестве, точно пропорциональном количеству исчезнувшей движущей силы. Обратно: всегда при исчезновении тепла возникает движущая сила.

«Таким образом можно высказать общее положение: движущая сила существует в природе в неизменном количестве; она, собственно говоря, никогда не создается, никогда не уничтожается; в действительности она меняет форму, т. е. вызывает то один род движения, то другой, но никогда не исчезает.

«По некоторым представлениям, которые у меня сложились относительно теории тепла, создание единицы движущей силы требует затраты 2,70 единиц тепла.

«Машина, которая производила бы 20 единиц движущей силы на килограмм угля, должна была бы уничтожать $\frac{20 \cdot 2{,}70}{7000}$ теплоты, развитой горением.

$$\frac{20 \cdot 2.7}{7000} = \frac{8}{1000}$$ приблизительно, т. е. менее $^1/_{100}$».

По поводу содержания этих строк Анри Пуанкаре («Thermodynamique», Paris, 1892, p. 51) замечает: «Можно ли яснее и точнее высказать закон сохранения энергии?» Заметим также, что значение эквивалента, вычисленное Карно 2,70 *б. кал* на единицу работы, за которую Карно принимает 1000 *кгм*, соответствует 370 *кгм* на 1 *б. кал*, что недалеко от истины (427 *кгм*) и совпадает с числом Майера (Poincaré, l. c.).

[5] Это, как мы теперь знаем, неверное утверждение, неизбежное на почве старой теории тепла, которая считала, что при всех тепловых процессах количество тепла в принимающих участие телах остается неизменным, что и приводит, естественно, к воззрению на теплоту, как на особое вещество, «теплород», обладающее свойством неуничтожаемости. Вторая же часть предложения есть ясная и точная формулировка основной идеи, последовательно проведенной через все сочинение и, в той или иной формулировке, лежащей в основе второго начала классической термодинамики

[6] Невозможность получения работы из запаса тепла определенной температуры при наличности только той же самой температуры во всех окружающих телах, являющаяся следствием высказанного Карно принципа может, в свою очередь, быть положена в основание второго начала, с необходимым только добавлением, что невозможность эта утверждается для *периодически* действующей машины, каковой и является, например, паровая машина. По предложению Оствальда, такая периодически действующая машина, непрерывно дающая работу, как мы теперь должны сказать, *за счет* теплоты *одного* только резервуара или источника тепла, называется perpetuum mobile второго рода в отличие от perpetuum mobile первого рода, т. е. машины, создающей работу из ничего и отрицаемой принципом, называемым теперь принципом сохранения энергии или первым началом термодинамики. Карно показывает здесь невозможность perpetuum mobile второго рода для частного случая паровой машины

[7] Здесь окончательно формулируется основное предложение, что для получения движущей силы при посредстве тепла необходима разность температур

[8] Такого рода обратные процессы на самом деле осуществляются в холодильных машинах, только в большинстве случаев не с водяным паром, а с другими веществами, например с аммиаком.

[9] «Упругие жидкости» (fluides élastiques) — обычное раньше название для газов и паров в отличие от капельножидких тел, обладающих ничтожной сжимаемостью и называемых в общежитии просто жидкостями.

[10] В современном изложении принято вводить понятие *коэфициента полезного действия* кругового процесса или цикла, понимая под этим термином отношение полученной в цикле работы к количеству тепла, взятого от нагревателя. Так как Карно рассматривает максимальную «движущую силу», т. е. максимальный коэфициент полезного действия, то высказанная здесь теорема может быть формулирована следующим образом: максимальный коэфициент полезного действия цикла с одним нагревателем и одним холодильником зависит только от температур этих резервуаров тепла и не зависит от вещества с которым совершается цикл. Эта теорема в обычном изложении термодинамики является исходной для введения понятия об абсолютной температуре, энтропии и всех дальнейших выводов. Непосредственно вслед за формулировкой этой теоремы Карно устанавливает условия, необходимые для того, чтобы работа полученная в цикле, была максимальная; условия эти заключаются в *обратимости* процесса, т. е. в том, чтобы во всякий момент процесса состояние всех тел, принимающих в нем участие, бесконечно мало отличалось от равновесия

Заметим, что, как видно из рассуждений Карно, для доказательства этой теоремы при вещественной теории тепла достаточно одного лишь принципа, именно принципа невозможности perpetuum mobile первого рода т. е. получения работы при помощи какого бы то ни было процесса, не оставляющего в конце концов никаких изменений в телах, принимавших в нем участие. Действительно, рассмотрение *кругового* процесса — этот гениальный прием Карно — показывает, что после возвращения рабочего вещества в первоначальное состояние в итоге оказывается полученная работа и, с точки зрения вещественной теории тепла, *перенос* некоторого количества тепла из нагревателя в холодильник, причем общее количество тепла остается неизменным. Таким образом основное положение Карно — о неизбежности «падения теплорода» — вытекает с необходимостью, так как без этого *единственно* остающегося изменения принцип невозможности perpetuum mobile был бы нарушен

Принцип этот сохранился до сих пор, но вещественная теория тепла после работ Майера, Джоуля и Гельмгольца была оставлена, и мы знаем теперь, что в тепловой машине работа получается за счет части количе-

тепла, отнимаемого у нагревателя, так что холодильник получает меньшее ее количество. А тогда, с точки зрения того же принципа, существование падения температуры уже, казалось бы, не является необходимым, а представляет собой совершенно независимый факт, впервые ясно и в общем виде формулированный Карно. Точно так же и доказательство теоремы Карно нельзя основывать на невозможности perpetuum mobile первого рода. Клаузиусу и В. Томсону принадлежит заслуга признания основного принципа Карно в несколько расширенной формулировке за новый и независимый принцип, который ныне известен как *второе начало* термодинамики, в то время как первый принцип, в совокупности с эквивалентностью работы и количества тепла, носит название *первого начала* термодинамики.

[11] Карно ограничивает здесь свои рассуждения чисто тепловыми явлениями, не входя в область явлений химических; эти явления были введены в круг рассмотрения термодинамики лишь значительно позднее, именно впервые в труднодоступных и оставшихся поэтому долгое время неизвестными работах Гиббса (J. W. Gibbs) (70-е гг. XIX в.).

[12] Мы позволим себе несколько развить это замечание Карно. Изобразим, как это теперь принято, совокупность процессов между бесконечно малыми разностями температур, которыми Карно заменяет процесс, идущий между телами A и Z, разность температур которых конечна, на диаграмме Клапейрона.

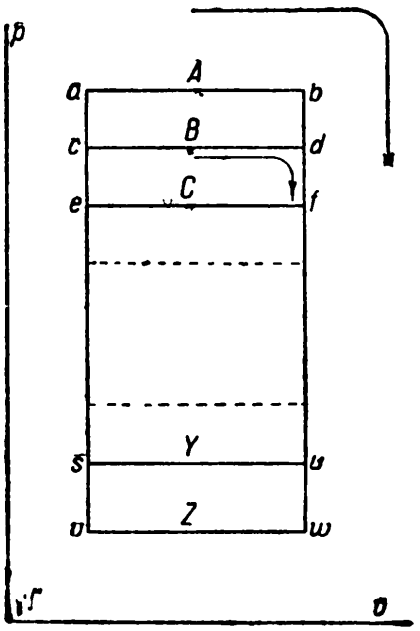


Рис. 6.

По абсциссам отложен объем v, а по ординатам давление p (рис. 6); рабочее вещество в точке b пусть будет сухой пар, насыщающий пространство при температуре тела A, а в точке a — жидкая вода при том же давлении и той же температуре. Тогда, как известно, во всех точках внутри прямоугольника $abuv$ мы будем иметь смесь пара и воды, или «влажный пар».

Рассмотрим элементарный процесс между температурами тел B и C: берем рабочее вещество в состоянии, соответствующем, например, точке c, и проделываем с ним процесс $cdfec$ в прямом направлении (сплошная стрелка). Полученная работа равна площади этого элементарного прямоугольника; на участке cd от тела B отнимается тепло, на участке fe телу C сообщается тепло; кроме того, тело C получит очень малое количество тепла на участке df, где с ним будет приведено в соприкосновение рабочее вещество с более высокой температурой, а именно с температурой тела B. В свою очередь, тело B потеряет на участке bc некоторое малое количество тепла от соприкосновения с рабочим веществом, имеющим температуру тела C. Результатом совокупности всех элементарных процессов будет следующее. Конечные количества тепла, взятые на горизонтальных участках (изотермах) от промежуточных тел B, C..., Y, как раз покроются отданными им количествами тепла в соответственно предыдущих элементарных циклах; останется совершенная работа, измеряемая всей площадью $abwv$, количество тепла, взятое от A на участке ab, количество тепла, отданное Z на участке wv, и бесконечно большое число бесконечно малых количеств тепла, относящихся к вертикальным участкам нашей диаграммы. Все же экземпляры рабочего вещества (по одному на каждый элементарный цикл) будут возвращены в свое первоначальное состояние. *Точно того же эффекта* можно достигнуть посредством одного экземпляра рабочего вещества, заставив его описать цикл $abdf...uwvs...eca$, пользуясь при этом промежуточными телами B, C, ... Y, для постепенного охлаждения на правой исходящей и для такого же нагревания на левой восходящей прямой диаграммы.

Как при этом последнем процессе, так и при эквивалентной ему совокупности элементарных процессов у нас никогда не будет соприкосновения тел с конечной разностью температур; поэтому можно предвидеть (и легко показать более детальным рассмотрением), что процессы эти в пределе, при бесконечно большом числе промежуточных тел с бесконечно малыми разностями

температур, будут *обратимы*, так что к ним рассуждения Карно будут приложимы во всей строгости. Предложенная Карно схема, как мы старались показать, в сущности заключает в себе концепцию понятия «обратимого нагревания», которое грубо осуществляется в некоторых тепловых машинах с регенерацией. Заметим, что так как теплоемкость рабочего вещества зависит от его состояния, то тепловой баланс на вертикальных участках нашей диаграммы, вообще говоря, приводит к перераспределению *конечного* количества тепла между телами $A, B, C, \ldots, Y, Z$, так что восстановление начального состояния промежуточных тел достигается только полным обращением всего процесса, и при расчете коэфициента полезного действия приходится принимать во внимание *все* источники тепла без исключения, благодаря чему детальное рассмотрение этого процесса получается несколько сложным. Поэтому, очевидно, Карно искал и нашел значительно более простой цикл, требующий только двух источников тепла и строго обратимый при любой конечной разности их температур (стр. 28 и прим. [15]).

[13] Кажущиеся противоречия, на которые указывает здесь Карно, а также многие другие затруднения, с которыми встречалась современная Карно физика в толковании тепловых явлений в идеальных газах, конечно, происходят от отсутствия в то время понятия об эквалентности тепла и работы. Именно в газах, где внешняя работа, благодаря их большой сжимаемости, играет большую роль рядом с изменениями внутренней энергии, вещественная теория тепла должна была привести к противоречиям, в то время как в современной теории идеальные газы являются тем примером, на котором все термодинамические соображения могут быть с наибольшей простотой доведены до конца.

Объяснение, которое Карно дает распределению температуры в атмосфере, именно ее падению с высотой — с известными ограничениями (инверсия хода температуры на большой высоте и появление изотермических слоев) — в настоящее время считается правильным. Теория конвективного равновесия атмосферы, действительно, выводит распределение температуры в атмосфере из адиабатического охлаждения и нагревания в восходящих и нисходящих потоках.

[14] Этим термином мы переводим выражение Карно: «*Calorique, dû au changement de volume*».

[15] В дальнейшем следует описание *классического обратимого кругового процесса* Карно, которым постоянно пользуются и в современной термодинамике.

[16] Это замечание Карно, брошенное, так сказать, мимоходом, свидетельствует, что уже во время составления этого мемуара он ощущал несовершенства теории теплорода; разбирая как раз вопрос о получении работы при посредстве теплоты, он неизбежно должен был натолкнуться на эти несовершенства.

[17] Число $\frac{1}{116}$, даваемое Карно для адиабатического процесса, можно считать достаточно точным, в чем нетрудно убедиться, пользуясь известной формулой $Tv^{\chi-1} = \text{const}$, где T — абсолютная температура, $\chi = \frac{C_p}{C_v} = 1{,}41$ для воздуха. Вместо $\frac{1}{267}$ для *расширения при* постоянном давлении следует, конечно, взять $\frac{1}{273}$.

[18] Эти рассуждения Карно, как основанные на вещественной теории тепла, с современной точки зрения ошибочны, хотя и приводят к верному результату относительно постоянства разности двух теплоемкостей.

[19] Приводим данные для теплоемкости газов при постоянном давлении, как они даны Клаузиусом по наблюдениям Реньо: («Ann. d. Chem. u. Pharm.» 118, p. 106 1861 и «Abh. uber die mechan. Warmetheorie», I Abt. p. 286, Braunschweig 1864). Эти же данные приводит Оствальд. Для целей, преследуемых Карно, точность этих данных совершенно достаточна. Данные эти отнесены к одинаковым объемам, и C_p для воздуха положено, как

у Карно, равным 1. Сводку новейших данных читатель найдет в главе о теплоемкости курса О. Д. Хвольсона, т. III, изд. 4, 1918 г. (глава эта вышла также отдельным изданием).

Воздух	1,000	Азот N_2	0,997
Водород H_2	0,993	Закись азота N_2O	1,45
Углекислый газ CO_2	1,39	Маслородный газ (этилен) C_2H_4	1,75
Кислород O_2	1,013	Окись углерода CO	0,998

[20] В действительности, так как бесконечно малое изменение температуры dT при адиабатическом сжатии на dv равно $\frac{RT}{C_v} \cdot \frac{dv}{v}$, то даже в предположении независимости C_v от объема (что на самом деле имеет место) при равных относительных сжатиях $\frac{dv}{v}$, изменение температуры вдоль \по адиабате будет меняться, так как меняется абсолютная температура T.

[21] Приводимое Карно в примечании вычисление, при помощи которого получено число 300°, имеющееся в тексте, не верно (прим. [20]). В действительности, при сжатии воздуха до $^1/_{14}$ первоначального объема и при начальной температуре в 0°, получается 533°, а при сжатии на половину 90° как конечная температура, причем в этом вычислении предположено, что C_v не зависит ни от температуры, ни от объема.

[22] Далее следуют соображения, всецело покоящиеся на законе сохранения теплорода и потому неверные. Теплоемкости газов в области температур и давлений, где они достаточно близки к идеальному газу, от объема почти совершенно не зависят; от температуры же зависят весьма мало, за исключением очень низких и очень высоких температур.

[23] В оригинальном тексте, очевидно по ошибке, сказано «Мариотта».

[24] Хотя предыдущие рассуждения, как указано в прим. [18], основаны на ошибочной вещественной теории тепла, все же и в этой несколько иной формулировке высказанная теорема верна.

[25] Формула, выведенная здесь Карно, неверна (прим. [18]). В пояснение формальных рассуждений, изложенных в тексте, может быть, недостаточно ясно, укажем, что формула эта содержит, на первый взгляд, четыре неопределенных постоянных, на самом же деле, конечно, только три, так как значение правой части не изменится, если мы увеличим все четыре постоянные в одинаковое число раз. Полагая при $t = 0°$ первоначальный объем $V = 1$, мы определяем еще одну постоянную, а именно $A = 0$.

[26] Остроумные догадки Карно, изложенные в примечании, далеко не исчерпывают сложного вопроса о зависимости теплоемкости всех тел от температуры; действительно теплоемкость газов в широких пределах весьма мало зависит от температуры, но все же эта зависимость существует (ср. прим. [22]) и за этими пределами становится весьма заметной.

[27] Это утверждение вытекает как следствие из результатов опытов Клемана и Дезорма, которые Карно цитирует в тексте, или закона, известного также под именем закона Уатта (Хвольсон, Курс физики, т. III, стр. 578). Вещественная теория тепла должна, конечно, привести к заключению, что раз количества тепла, необходимые для нагревания воды от 0 до некоторой температуры $t°$ и обращения ее в сухой насыщенный пар при этой температуре, не зависят от t, то «содержащееся» в таком паре количество тепла не зависит от t. Поэтому все состояния сухого насыщенного пара должны лежать на одной адиабате, так как, по воззрению вещественной теории тепла, адиабата есть как раз кривая, соединяющая все состояния одинакового содержания теплорода. Отсюда ясно заключение, выводимое Карно, что адиабатическое изменение объема сухого насыщенного пара должно оставлять его насыщенным. На самом деле закон Уатта неверен; если мы обозначим скрытую теплоту парообразования через p, теплоемкость жидкой воды примем равной 1, а через λ обозначим «полную теплоту пара», т. е. количество тепла, необходимое для совершения вышеуказанного процесса, то имеет место не

$$\lambda = \varrho + t = \text{const}, \qquad \text{(Уатт)}$$

а

$$\lambda = \varrho + t = 606{,}5 + 0{,}305\ t. \qquad \text{(Реньо)}$$

Но даже, если бы был верен закон Уатта, все же, по современной термодинамике, из него не следовал бы результат Карно; он получается только от присоединения к закону Уатта вещественной теории тепла.

[28] Здесь снова Карно в своих рассуждениях явно пользуется вещественной теорией тепла. Качественно правильный результат, получающийся отсюда, в настоящее время выводится на основании совершенно других соображений.

[29] Заключение это верно, несмотря на неверные предпосылки; в современной термодинамике правильный и количественно определенный результат, что коэфициент полезного действия обратимого цикла Карно равен разности температур, деленной на абсолютную температуру более горячего источника, получается из комбинирования *обоих* начал термодинамики.

[30] Ft обозначает функцию от t; мы написали бы теперь $F(t)$. Этим обозначением без скобок пользовались раньше многие математики.

[31] Величина $F't$, на самом деле равная $\frac{1}{T}$, где T есть абсолютная температура, некоторое время носила название функции Карно и обозначалась через C. Более полную и аналитически более разработанную формулировку рассуждений Карно, изложенных в этом примечании, читатель найдет, например, в курсах термодинамики Пуанкаре и Бертрана.

[32] Карно пытается использовать здесь имевшиеся в его распоряжении весьма несовершенные экспериментальные данные для того, чтобы убедиться в том, что одинаковые количества тепла при той же разности температур должны дать то же самое количество работы независимо от употребленного рабочего вещества. Вычисление это производится приближенно, и результат должен быть тем ближе к истине, чем меньше взятая разность температур. В современном изложении эти рассуждения приводят к следующему результату, допускающему более непосредственную и точную проверку.

Обозначим через dp разность упругостей насыщенного пара при абсолютных температурах T и $T - dT$, через V_n и V_m — объемы единиц массы рабочего вещества в состоянии сухого насыщенного пара и жидкости при этой температуре, а через p — скрытую теплоту парообразования. Тогда работа элементарного цикла будет равна

$$(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})\, dp,$$

а отношение этой работы к полученному веществом при расширении количеству тепла ϱ, т. е. величина

$$\eta = \frac{(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})\, dp}{\varrho}$$

будет коэфициентом полезного действия цикла. Величина эта не должна зависеть от вещества и, согласно прим. [29], равняется

$$\eta = \frac{dT}{T}.$$

Приравнивая эти два выражения, мы можем переписать получившееся соотношение в виде формулы:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\varrho}{T(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})}.$$

[33] Здесь опять в изложении Карно проскальзывает ощущение неудовлетворительности современной ему теории теплорода (прим. [16]).

[34] Изложенное в дальнейшем свободно от ошибок (проистекающих от неправильной вещественной теории тепла) и читается и в настоящее время с большим интересом.

[35] Некоторые исправления очевидных опечаток таблицы оригинального текста произведены у Оствальда.

[36] Современные исследования многоцилиндровых машин показали, что их выгода при целесообразной конструкции и употреблении перегретого пара высокого давления весьма велика, и не только из-за использования большей разности температур и из тех конструктивных соображений, которые приводит Карно, но, главным образом, вследствие возможности избежать вторичных явлений, которые заключаются в том, что во время расширения насыщенного пара происходит конденсация воды на стенках цилиндра и связанная с этим потеря работы вследствие отдачи тепла его стенкам. В курсах технической термодинамики показывается, что с этим можно бороться, употребляя перегретый пар и не доводя расширения до образования воды на стенках; чтобы использовать эту работу дальнейшего расширения, необходимо употребить другой прием — именно паровую рубашку. Вместе с тем в этой второй части цикла размер расширения гораздо больше, а давление — меньше, чем в первой; эти обстоятельства, в дополнение к соображениям Карно, требуют разделения расширении на два или три цилиндра совершенно различной конструкции. Конечно, правильный расчет их стал возможным лишь после установления обстоятельств упомянутых побочных явлений. и неудивительно, что во времена Карно техника, действовавшая совершенно ощупью, еще не могла выработать сколько-нибудь установившихся и выгодных типов многоцилиндровых машин.

[37] Как справедливо замечает Оствальд, это — зачатки современных железных дорог.

[38] Следуя Оствальду, обращаем внимание на этот прообраз современных моторов внутреннего сгорания. Но следует еще указать, что, руководясь своими основными идеями, Карно помог сразу указать на несомненное теоретическое преимущество этих тепловых двигателей перед паровой машиной с точки зрения использования большой разности температур, получаемой при горении. В светильном газе и жидком топливе (спирт и разные нефтяные продукты) мы теперь имеем для этих двигателей топливо, удовлетворяющее всем требованиям, поставленным Карно.

[39] То обстоятельство, что Карно, руководясь основами своей теории, мог сделать столь категорическое, вполне ясно формулированное и совершенно правильное утверждение, показывает, сколь далеко он ушел вперед по сравнению с состоянием современной ему тепловой техники, ограничивающейся чисто эмпирическими исканиями. Употребление веществ с низкой точкой кипения, правда, имеет место в современной нам технике, но не из-за мнимой выгоды большого давления их паров при высоких температурах, а для использования тепла, отдаваемого водяным паром при низшей температуре цикла паровой машины. Ссылаясь на курсы технической термодинамики, укажем лишь, что такой комбинацией двух и более циклов с разными веществами также удается избегнуть тех вредных побочных явлений, на которые было указано в прим. [36], используя при этом все имеющееся в распоряжении падение температуры.

Р. КЛАУЗИУС

МЕХАНИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТЕПЛА

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ. ГЛАВЫ I—IV.



Рудольф Клаузиус
(1822 — 1888)

О МЕХАНИЧЕСКОЙ РАБОТЕ И ЭНЕРГИИ И ОБ ОПЕРАЦИЯХ НАД НЕИНТЕГРИРУЕМЫМИ ДИФЕРЕНЦИАЛЬНЫМИ УРАВНЕНИЯМИ

§ 1. Понятие механической работы и ее мера

Всякая сила стремится привести в движение тело, на которое она действует; в этом, однако, ей могут воспрепятствовать другие, противодействующие, силы, так что создается равновесие, и тело остается в покое. В этом случае сила не производит работы. Но коль скоро тело под воздействием силы движется, то производится и работа.

Чтобы при определении работы иметь дело с возможно более простым случаем, предположим, что нам дано не протяженное тело, а материальная точка, на которую действует сила. Если эта точка, которую мы обозначим через p, движется именно в том направлении, в котором ее стремится двигать сила, то механическая работа, которую совершает сила во время движения, выражается произведением из пути на силу. Если же направление движения точки произвольно и может отличаться от направления силы, то совершенная силой работа выражается *произведением из пути на составляющую силы в направлении пути*.

Входящая в это определение составляющая силы может быть положительной или отрицательной в зависимости от того, направлена ли она по прямой, по которой совершается движение, в ту сторону, в которую совершается движение, или в сторону противоположную. В первом случае работа также считается положительной, во втором — отрицательной. Если предпочитают выразить это различие с помощью глагольного оборота, что в некоторых рассуждениях бывает полезно, то можно сказать, — в согласии с предложением, сделанным мною раньше в другом месте, — что в первом случае сила *совершает* или *производит* работу, а во втором она *испытывает* (erleiden) работу.

Из предыдущего явствует, что за единицу работы принимается работа, совершаемая силой, равной единице, на пути, равном единице. Чтобы получить отсюда пригодную для применений меру, мы должны в качестве нормальной силы выбрать силу, легко поддающуюся уразумению и измерению. За такую силу обычно принимают силу тяжести.

Тяжесть действует на данный груз, как направленная вниз сила, которая, при не очень больших протяжениях, может рассматриваться как постоянная. Если мы хотим с помощью какой-нибудь находящейся в нашем распоряжении силы поднять груз вверх, то нам придется при этом преодолеть силу тяжести; эта последняя представляет собой поэтому меру силы, прилагаемой нами при медленном поднятии.

В соответствии с этим за единицу работы принимается работа, совершаемая при поднятии единицы веса на единицу длины. Разумеется, совершенно безразлично, какими именно единицами веса и длины при этом пользоваться. Однако в практической механике выбирают обычно в качестве единицы веса килограмм и в качестве единицы длины — метр; единицу работы в этом случае называют *килограммометром*.

Отсюда, прежде всего, явствует, что для поднятия a килограмму на высоту b метров необходима работа, равная ab килограммометров в других случаях, когда сила тяжести не имеет прямого отношения к рассматриваемому явлению, можно выразить совершенную работу в килограммометрах путем сравнения приложенной силы с силой тяжести.

§ 2. Математическое определение работы при переменной составляющей силы тяжести

В предыдущих разъяснениях понятия работы молчаливо подразумевалось, что действующая составляющая силы сохраняет постоянное значение на всем протяжении рассматриваемого пути. Однако в действительности обычно так не бывает. С одной стороны, сила вовсе не должна быть постоянной в различных местах пространства, а с другой, — если бы сила и сохраняла во всей рассматриваемой области пространства постоянные величину и направление, то и тогда в случае не прямолинейного, а криволинейного пути, составляющая силы в направлении пути была бы (в силу криволинейности пути) переменной величиной. Поэтому представить работу в виде простого произведения можно только для бесконечно малого промежутка пути, для элемента пути.

Пусть ds будет элементом пути, а S — составляющей силы, действующей на точку p в направлении этого элемента. Тогда для работы, совершенной на этом бесконечно малом пути, которую мы обозначим через dW, мы получим равенство:

$$dW = S\,ds. \tag{1}$$

Обозначим всю действующую на точку силу через P, а угол, который направление силы составляет с направлением движения в том месте, где находится элемент пути, через φ. Тогда получим:

$$S = P\cos\varphi.$$

Следовательно, мы можем написать:

$$dW = P\cos\varphi\,ds. \tag{2}$$

Для производства вычислений удобно ввести прямоугольную систему координат и затем оперировать проекциями элемента пути на направления осей координат и составляющими силы по этим направлениям.

Мы предположим для простоты (а также для того, чтобы развить некоторые соображения, которые понадобятся нам в дальнейшем), что движение, о котором идет речь, происходит в плоскости и ч

направления сил и исходное направление движения находятся в этой плоскости. Мы введем расположенную в этой плоскости прямоугольную систему координат и обозначим координаты движущейся точки p в известный момент времени через x и y. Если точка передвинется из этого положения на бесконечно малый отрезок ds, то проекции этого движения будут dx и dy. Эти проекции мы будем считать положительными или отрицательными в зависимости от того, вызывает ли наше малое движение увеличение или уменьшение координат. Далее, обозначим составляющие силы P в направлении осей координат через X и Y.

Если сила P образует с направлениями осей координат углы, косинусы которых равны a и b, то мы имеем:

$$X = aP; \quad Y = bP.$$

Если, далее, элемент пути ds образует с направлениями осей координат углы, косинусы которых уть α и β, то мы имеем:

$$dx = \alpha\, ds; \quad dy = \beta\, ds.$$

Перемножая эти уравнения попарно и складывая полученные произведения, получим:

$$X\,dx + Y dy = (a\alpha + b\beta)P\,ds.$$

Из аналитической геометрии известно, что стоящая в скобках сумма представляет косинус угла между направлением силы и направлением элемента пути, так что:

$$a\alpha + b\beta = \cos\varphi.$$

Отсюда мы получаем:

$$X\,dx + Y dy = \cos\varphi \cdot P ds,$$

и, следовательно, принимая во внимание уравнение (2),

$$dW = X\,dx + Y dy. \tag{3}$$

Чтобы из этого уравнения, относящегося к бесконечно малому движению, вывести выражение работы, совершенной при конечном движении, мы должны полученное уравнение проинтегрировать.

§ 3. Интегрирование диференциала работы

При интегрировании диференциального уравнения вида (3) мы будем предполагать, что сила изменяется в различных местах пространства, или, иными словами, будем считать X и Y функциями x и y. Поэтому (3) может быть переписано так:

$$dW = \varphi(x, y)dx + \psi(x, y)\,dy. \tag{3a}$$

При интегрировании этого уравнения нужно иметь в виду одно обстоятельство, весьма важное не только для рассматриваемого случая, но и для уравнений механической теории теплоты, с которыми мы будем иметь дело позже. Поэтому мы остановимся с несколько

большей полнотой на обсуждении этого обстоятельства. В дальнейшем мы будем просто ссылаться на эти рассуждения, не повторяя их.

Дифференциальные уравнения вышеприведенного вида распадаются на два класса в зависимости от природы функций, стоящих множителями при дифференциалах dx и dy. Эти два класса весьма отличаются друг от друга как по операциям, которых они требуют, так и по результату, к которому они приводят. К первому классу принадлежат те случаи, в которых функции удовлетворяют следующему условию:

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}. \tag{4}$$

Ко второму классу относятся те случаи, в которых функции этому условию не удовлетворяют.

Если условие (4) выполнено, то выражение, представляемое правой частью данного дифференциального уравнения (3) или (3а), может быть проинтегрировано, т. е. это выражение является полным дифференциалом некоторой функции от x и y, в которой обе эти переменные можно рассматривать как независимые друг от друга. Произведя указанное интегрирование, мы получим уравнение следующего вида:

$$W = F(x, y) + \text{const.} \tag{5}$$

Если условие (4) не выполняется, то правая часть данного дифференциального уравнения не может быть проинтегрирована. Отсюда следует, что *поскольку x и y рассматриваются как величины независимые друг от друга, W не может быть выражена через функцию этих переменных.*

Действительно; если мы положим:

$$W = F(x, y),$$

то получим отсюда:

$$X = \frac{\partial W}{\partial x} = \frac{\partial F(x, y)}{\partial x},$$

$$Y = \frac{\partial W}{\partial y} = \frac{\partial F(x, y)}{\partial y}.$$

А отсюда вытекает:

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial^2 F(x, y)}{\partial x \partial y},$$

$$\frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial^2 F(x, y)}{\partial y \partial x}.$$

Но для функции двух независимых переменных существует теорема, гласящая, что при дифференцировании этой функции последовательно по обеим переменным, мы приходим к одному и тому же результату, независимо от порядка дифференцирования. Следовательно мы можем положить:

$$\frac{\partial^2 F(x, y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F(x, y)}{\partial y \partial x}.$$

Таким образом от двух предыдущих уравнений мы опять вернулись бы к уравнению (4), относительно которого мы предположили, что оно в настоящем случае не выполняется.

Итак, в этом случае интегрирование в предположении, что переменные x и y сохраняют свое свойство независимости друг от друга, невозможно. Если, однако, предположить, что между двумя этими величинами существует зависимость, в силу которой одна из них может быть представлена как функция другой, то интегрирование данного дифференциального уравнения становится возможным. Так, если мы положим

$$f(x, y) = 0, \tag{6}$$

где f обозначает произвольную функцию, то мы можем с помощью этого уравнения выразить одну из переменных через другую и затем исключить эту переменную вместе с ее дифференциалом из дифференциального уравнения (3a). Общая форма, в которой дано уравнение (6), обнимает, разумеется, и тот частный случай, когда одна из переменных полагается равной некоторой постоянной. В этом случае дифференциал рассматриваемой переменной становится равным нулю и исчезает из дифференциального уравнения, а сама переменная просто заменяется постоянной. Итак, предположим, например, что переменная y, вместе с ее дифференциалом, исключена из дифференциального уравнения (3a) и что последнее приобрело вследствие этого следующий, более простой, вид:

$$dW = \Phi(x)\, dx$$

Измененное таким образом дифференциальное уравнение допускает, очевидно, интегрирование и дает уравнение следующего вида:

$$W = F(x) + \text{const.} \tag{7}$$

В соответствии с этим совокупность уравнений (6) и (7) должна быть рассматриваема как решение данного дифференциального уравнения. Так как функция $f(x, y)$ в уравнении (6) произвольна и с изменением вида этой функции изменяется, вообще говоря, и функция $F(x)$ в уравнении (7), то мы видим, что решений этого рода имеется бесконечно много.

Относительно вида уравнения (7) следует еще заметить, что он может быть различным образом изменен. Если бы с помощью уравнения (6) x было выражено через y, а затем переменная x, вместе с ее дифференциалом, была бы исключена из данного дифференциального уравнения, то оно приняло бы вид:

$$dW = \Phi_1(y)\, dy,$$

и отсюда, интегрируя, мы получили бы уравнение вида:

$$W = F_1(y) + \text{const.} \tag{7a}$$

К этому же уравнению можно было бы притти, заменив с помощью уравнения (6) переменную x переменной y в уравнении (7), полученном ранее указанным способом. Можно было бы также не исключать

x полностью из уравнения (7), но предпринять лишь частичное исключение x. А именно, если переменная x появляется в выражении функции $F(x)$ несколько раз в различных сочетаниях (а этого можно легко добиться с помощью изменепного способа написания, хотя бы это и не имело места при первоначальном виде функции, так, например, вместо x можно написать $(1-a)x+ax$ или $\frac{x^{n+1}}{x^n}$), то в некоторых местах можно ввести y вместо x, а в других — оставить x. В результате уравнение принимает следующий вид:

$$W = F_2(x, y) + \text{const.} \tag{7b}$$

Эта форма является самой общей и обнимает две другие как частные случаи.

Само собой разумеется, что уравнения (7), (7a) и (7b), из которых каждое имеет силу лишь совместно с (6), не являются различными решениями, но лишь различными выражениями одного и того же решения.

Чтобы сделать возможным интегрирование диференциального уравнения (3) можно было бы вместо уравнения (6) исходить также из уравнения менее простого вида, которое содержало бы, кроме x и y, еще и W или даже являлось бы диференциальным уравнением.

Но для наших целей совершенно достаточно и вышеприведенной простой формы. Ограничиваясь поэтому ею, резюмируем кратко результаты рассуждений этого параграфа.

Если даваемое (4) *условие непосредственной возможности интегрирования выполняется, то интеграл получается прямо в виде уравнения*:

$$W = F(x, y) + \text{const.} \tag{A}$$

Если же это условие не выполняется, то, чтобы иметь возможность выполнить интегрирование, нужно предположить между переменными некоторую зависимость, что приводит к системе двух уравнений следующего вида:

$$\left.\begin{aligned} f(x, y) &= 0, \\ W &= F(x, y) + \text{const.} \end{aligned}\right\} \tag{B}$$

Форма функции F зависит не только от диференциального уравнения, но и от формы произвольной функции f.

§ 4. Геометрическое значение предыдущих результатов и замечание о производных

Существенное различие между результатами, относящимися к обоим случаям, становится особенно наглядным, если воспользоваться некоторыми геометрическими соображениями. При этом мы для простоты предположим, что функция $F(x, y)$ в (A) принимает в каждой точке плоскости только одно значение.

Предположим, что начальная и конечная точки движения нашей точки p заданы заранее своими координатами x_0 y_0 и x_1, y_1. Тогда в пер-

м случае мы можем сейчас же указать работу, которую совершает йствующая сила, причем нам совсем не нужно знать, как протекает жение. А именно, эта работа, согласно (A), выражается разностью:

$$F(x_1, y_1) - F(x_0, y_0).$$

Итак, хотя движущаяся точка может перейти из одного места другое весьма различными путями, величина работы, совершаемой ри этом силой, совершенно от этого не зависит и полностью опре-лена, как только даны начальная и конечная точки движения

Иначе обстоит дело во втором случае. В относящейся к этому чаю системе двух уравнений (B) первое уравнение следует рас-матривать как уравнение кривой. Поэтому только что высказанные ображения можно геометрически изложить следующим образом: боту, совершаемую точкой p, можно определить в этом случае лишь да, когда кривая, по которой движется точка, полностью известна. ли начальная и конечная точки движения заданы заранее, то нужно брать первое из уравнений (B) так, чтобы соответствующая ему кри-я проходила через обе эти точки; но при этом возможно еще беско-нечно большое число различных форм кривой, для которых, несмотря то что все они ограничиваются одними и теми же двумя точками, лучится бесконечно много различных значений работы.

Если, в частности, принять, что точка p описывает замкнутую ривую, так что начальная точка движения совпадает с его конечной точкой и, следовательно, координаты x_1, y_1 имеют те же значения, что и x_0, y_0, то для такого движения в первом случае работа равна нулю; во втором случае она может и не быть равной нулю, а получить то или иное положительное или отрицательное значение.

Рассмотренный здесь случай также очень хорошо поясняет, каким образом величина, которую нельзя выразить через функцию от x и y (поскольку последние рассматриваются как независимые друг от друга переменные), все же может обладать частными произ-водными по x и y, выражающимися через определенные функции этих переменных. А именно, если мы предположим, что x возрастает на dx, в то время как y остается без изменения, то этим вполне опре-деляется путь, на котором происходит соответствующее бесконечно малое движение, следовательно, и работа, совершенная на этом пути. Если, в соответствии с определениями дифференциального исчисления, обозначить эту работу через

$$\frac{\partial W}{\partial x}\, dx,$$

то участвующая в этом выражении частная производная $\frac{\partial W}{\partial x}$ является вполне определенной величиной. Так же обстоит дело и с частной производной $\frac{\partial W}{\partial y}$ в том случае, когда y возрастает на dy, x остается без изменения, и работа выражается через

$$\frac{\partial W}{\partial y}\, dy$$

Так как бесконечно малая работа, совершенная в обоих этих случаях, выражается также произведениями $X\,dx$ и $Y\,dy$, то отсюда получаются уравнения:

$$\left.\begin{aligned} X &= \frac{\partial W}{\partial x}, \\ Y &= \frac{\partial W}{\partial y}, \end{aligned}\right\} \qquad (8$$

которые справедливы независимо от того, является ли W величиной которую можно представить как функцию от x и y при самых общих предположениях, или же величиной, определить которую можно лишь тогда, когда известен путь, описываемый точкой.

Отсюда вытекает, что условие (4), выполнение или невыполнение которого приводит к рассмотренному различию в оперировании над дифференциальным уравнением и в результатах, можно написать также следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right). \qquad (9$$

Можно также сказать: рассмотренное в связи с исследованием величины W различие зависит от того, равняется ли разность

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right)$$

нулю или от него отлична.

§ 5. Распространение предыдущего на три измерения

Если рассматриваемая точка p не ограничена в своем движении одной плоскостью, но может свободно передвигаться в пространстве то для элемента работы получается выражение, весьма схожее с выражением (3). Пусть a, b, c будут косинусами углов, образуемых действующей на точку силой P с тремя направлениями осей прямоугольной системы координат. Тогда составляющие X, Y, Z этой силы определяются равенством:

$$X = aP;\ Y = bP;\ Z = cP.$$

Пусть, далее, α, β, γ будут косинусами углов, образуемых элементом пути ds с направлениями осей координат. Тогда проекции dx, dy и dz элемента пути на оси координат определяются равенствами

$$dx = \alpha\,ds;\ dy = \beta\,ds;\ dz = \gamma\,ds.$$

Отсюда следует:

$$X\,dx + Y\,dy + Z\,dz = (a\alpha + b\beta + c\gamma)P\,ds.$$

Обозначив через φ угол между P и ds, мы имеем:

$$a\alpha + b\beta + c\gamma = \cos\varphi$$

и, следовательно,

$$X\,dx + Y\,dy + Z\,dz = \cos\varphi \cdot P\,ds.$$

Из соединения этого равенства с равенством (2) получается:

$$dW = X\,dx + Y\,dy + Z\,dz. \tag{10}$$

Таково диференциальное уравнение, определяющее работу. Входящие в него величины X, Y, Z могут быть любыми функциями координат x, y, z; ибо каковы бы ни были значения этих трех составляющих в различных точках пространства, из них всегда можно составить некоторую силу P.

При изучении этого уравнения нужно, прежде всего, рассмотреть следующие три условия:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial y} &= \frac{\partial Y}{\partial x}; \\ \frac{\partial Y}{\partial z} &= \frac{\partial Z}{\partial y}; \\ \frac{\partial Z}{\partial x} &= \frac{\partial X}{\partial z} \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

и выяснить, удовлетворяют ли функции X, Y, Z этим трем условиям.

Если условия (11) выполняются, то выражение в правой части (10) является полным диференциалом некоторой функции от x, y, z, причем эти три переменные рассматриваются как независимые друг от друга. Интегрирование поэтому выполняется непосредственно; получается уравнение следующего вида:

$$W = F(x_1, y_1, z) + \text{const}. \tag{12}$$

Если мы теперь представим себе, что подвижная точка p переходит из некоторой начальной точки x_0, y_0, z_0 в некоторую конечную точку x_1, y_1, z_1, то работа, совершенная при этом силой, будет представлена разностью:

$$F(x_1, y_1, z_1) - F(x_0, y_0, z_0).$$

Если мы теперь опять предположим, что $F(x,y,z)$ имеет в каждой точке пространства только одно значение, то работа полностью определится заданием начального и конечного положений движущейся точки. Отсюда следует, что, как бы ни были различны пути, по которым движущаяся точка переходит из начального положения в конечное, совершаемая при этом силой работа остается всегда одной и той же.

Если три условия (11) не выполняются, то интегрирование не может быть проведено в столь общем виде. Но когда известен путь, по которому происходит движение, интегрирование становится возможным. Если, в этом случае, даны начальная и конечная точки движения и мы себе представим, что между этими точками проведены различные кривые, по которым может двигаться точка p, то для каждого из этих путей мы получаем определенное значение работы; но значения работы, соответствующие различным путям, вовсе не должны быть, как в предыдущем случае, равны друг другу; вообще говоря, эти значения оказываются различными.

§ 6. Эргал

В тех случаях, когда работа выражается просто через некоторую функцию координат, эта функция играет важную роль в вычислениях. Поэтому Гамильтон дал ей особое название «force function» (силовая функция), которое можно применить и к более общему случаю, когда вместо одной движущейся точки имеется любое их число и выполнено условие, что работа зависит только от положения точек. С установлением нового, более широкого понимания значения величины, представляемой этой функцией, оказалось целесообразным ввести особое название для *отрицательного* значения этой функции, или, иными словами, для той величины, *убывание* которой представляет совершенную работу. Ранкин предложил название *потенциальная энергия*. Это название, правда, превосходно выражает значение рассматриваемой величины, но оно несколько длинно; поэтому я позволил себе предложить для этой величины название *эргал* [1].

Среди случаев, в которых действующая на точку сила обладает эргалом, следует выделить особенно тот, когда сила складывается из притяжений и отталкиваний, с которыми действуют на движущуюся точку точки неподвижные, и когда величина этих притяжений и отталкиваний зависит только от расстояния, или, иными словами, когда наша сила может быть представлена как результирующая одних только *центральных сил*.

Предположим сначала, что действие происходит от одной только неподвижной точки π с координатами ξ, η, ζ и обозначим через ϱ ее расстояние от движущейся точки, тогда можно написать:

$$\varrho = \sqrt{(\xi - x)^2 + (\eta - y)^2 + (\zeta - z)^2}. \tag{13}$$

Если мы обозначим силу, с которой π действует на p, через $\varphi'(\varrho$ (причем положительное значение функции должно обозначать притяжение, а отрицательное — отталкивание), то мы получим для составляющих силы выражения:

$$X = \varphi'(\varrho)\frac{\xi - x}{\varrho}; \quad Y = \varphi'(\varrho)\frac{\eta - y}{\varrho}; \quad Z = \varphi'(\varrho)\frac{\zeta - z}{\varrho}.$$

Так как, далее, из (13) следует

$$\frac{\partial \varrho}{\partial x} = -\frac{\xi - x}{\varrho},$$

то получается:

$$X = -\varphi'(\varrho)\frac{\partial \varrho}{\partial x}$$

и соответствующие выражения для двух других координатных осей.

Если мы теперь введем функцию $\varphi'(\varrho)$, определив ее равенством

$$\varphi(\varrho) = \int \varphi'(\varrho)\, d\varrho, \tag{14}$$

то предыдущее уравнение может быть переписано так:

$$X = -\frac{\partial \varphi(\varrho)}{\partial \varrho}\cdot\frac{\partial \varrho}{\partial x} = -\frac{\partial \varphi(\varrho)}{\partial x}, \tag{15}$$

Точно так же мы получим:

$$Y = -\frac{\partial\varphi(\varrho)}{\partial y}; \quad Z = -\frac{\partial\varphi(\varrho)}{\partial z}.$$

Отсюда, далее, следует:

$$X\,dx + Y\,dy + Z\,dz = -\left[\frac{\partial\varphi(\varrho)}{\partial x}\,dx + \frac{\partial\varphi(\varrho)}{\partial y}\,dy + \frac{\partial\varphi(\varrho)}{\partial z}\,dz\right].$$

Так как в определяющем ϱ выражении (13) переменными величинами являются только x, y, z, и, следовательно, $\varphi(\varrho)$ тоже должна рассматриваться как функция этих трех величин, то стоящая в квадратных скобках сумма представляет полный диференциал, и мы можем поэтому написать:

$$X\,dx + Y\,dy + Z\,dz = -\,d\varphi(\varrho). \tag{16}$$

Таким образом элемент работы выражается для этого случая отрицательным диференциалом от $\varphi(\varrho)$, откуда следует, что $\varphi(\varrho)$ является для этого случая эргалом.

Предположим теперь, что вместо одной неподвижной точки дано произвольное количество неподвижных точек $\pi, \pi_1, \pi_2 \ldots$, которые находятся на расстояниях $\varrho, \varrho_1, \varrho_2 \ldots$ от точки p и действуют на нее с силами, выражающимися через $\varphi'(\varrho)$, $\varphi_1(\varrho_1)$, $\varphi_2'(\varrho_2)\ldots$ Тогда с помощью интегрирования, подобно тому как мы это сделали в (14), образуем из этих функций функции $\varphi(\varrho)$, $\varphi_1(\varrho_1)$, $\varphi_2(\varrho_2)\ldots$ и, пользуясь ими положим аналогично равенству (15):

$$X = -\frac{\partial\varphi(\varrho)}{\partial x} - \frac{\partial\varphi_1(\varrho_1)}{\partial x} - \frac{\partial\varphi_2(\varrho_2)}{\partial x} - \ldots =$$

$$= -\frac{\partial}{\partial x}\left[\varphi(\varrho) + \varphi_1(\varrho_1) + \varphi_2(\varrho_2) + \ldots\right],$$

или, применяя знак суммы:

$$X = -\frac{\partial}{\partial x}\,\Sigma\,\varphi(\varrho). \tag{17}$$

Для двух других координатных осей получим точно так же:

$$Y = -\frac{\partial}{\partial y}\,\Sigma\,\varphi(\varrho); \quad Z = -\frac{\partial}{\partial z}\,\Sigma\,\varphi(\varrho). \tag{17a}$$

Отсюда, далее, следует:

$$X\,dx + Y\,dy + Z\,dz = -\,d\,\Sigma\,\varphi(\varrho). \tag{18}$$

Сумма $\Sigma\,\varphi(\varrho)$ является, таким образом, эргалом.

§ 7. Дальнейшее развитие предыдущих соображений

В предыдущем изложении мы рассматривали только одну движущуюся точку. Теперь мы расширим границы нашего исследования и рассмотрим систему, состоящую из сколь угодно большого числа движущихся точек. Мы предположим, что эти точки частью находятся под действием внешних сил, частью действуют с известными силами друг на друга.

Если вся эта система точек совершает бесконечно малое движение, то работа, произведенная действующими на отдельную точку силами (которые мы себе можем представить замененными их результирующей), будет изображаться выражением

$$X\,dx + d\,Yy + Z\,dz.$$

Отсюда следует, что вся работа, совершенная всеми действующими на систему силами, будет представлена выражением вида:

$$\Sigma(X\,dx + Y\,dy + Z\,dz).$$

В этом выражении знак суммы относится ко всем входящим в систему движущимся точкам. И это более сложное выражение может, подобно рассмотренному раньше более простому, оказаться при известных условиях полным дифференциалом некоторой функции координат всех движущихся точек; в этом случае мы отрицательное значение этой функции назовем эргалом всей системы. Отсюда непосредственно следует, что при конечном движении совершенная всеми действующими на систему силами работа просто равна разности между начальным и конечным значениями эргала и поэтому (если мы только примем, что функция, представляющая эргал, имеет для каждого положения точки лишь одно значение) вполне определена начальными и конечными положениями точек, причем нам ничего не нужно знать о путях, по которым они переходят из первого положения во второе.

Вполне понятно, что если мы имеем дело с таким случаем, то вычисление работы весьма облегчается. Пример такого случая мы имеем тогда, когда все действующие силы системы являются силами центральными, которые могут исходить от некоторых неподвижных точек или действовать между точками системы.

Что касается центральных сил, исходящих из неподвижных точек, то нами было уже дано доказательство для одной движущейся точки. Это доказательство сохраняет свое значение и для движения целой системы точек, ибо работа, произведенная при движении нескольких точек, просто равна сумме работ, произведенных при движении отдельных точек. В соответствии с этим мы можем ту часть эргала, которая относится к действию неподвижных точек, представить, как и раньше, через $\Sigma\varphi(\varrho)$; при этом мы должны только условиться, что значение знака суммы будет расширено в том смысле, что он будет обнимать теперь не столько членов, сколько имеется неподвижных точек, но столько, сколько комбинаций можно составить попарно из одной неподвижной и одной движущейся точки.

Переходя, далее, к силам, действующим между самими движущимися точками, мы рассмотрим сначала только две точки P и P_1 с координатами x, y, z и x_1, y_1, z_1. Обозначая расстояние между этими двумя точками через r, мы должны положить:

$$r = \sqrt{(x_1 - x)^2 + (y_1 - y)^2 + (z_1 - z)^2}. \tag{19}$$

Силу, действующую между точками, мы обозначим через $f'(r)$, причем опять допустим, что положительное ее значение соответ-

ствует притяжению, а отрицательное — отталкиванию. Тогда составляющие силы, действующей на точку p в результате этого взаимодействия, будут:

$$f'(r)\frac{x_1-x}{r}\,;\quad f'(r)\frac{y_1-y}{r}\,;\quad f'(r)\frac{z_1-z}{r}\,,$$

а составляющие противоположно направленной силы, действующей на точку p_1,

$$f'(r)\frac{x-x_1}{r}\,;\quad f'(r)\frac{y-y_1}{r}\,;\quad f'(r)\frac{z-z_1}{r}\,.$$

Так как, согласно (19), мы должны положить:

$$\frac{\partial r}{\partial x}=-\frac{x_1-x}{r}\,;\quad \frac{\partial r}{\partial x_1}=-\frac{x-x_1}{r}\,,$$

то обе составляющие силы в направлении оси x-ов можно выразить следующим образом:

$$-f'(r)\frac{\partial r}{\partial x}\,;\quad -f'(r)\frac{\partial r}{\partial x_1}\,.$$

Если ввести функцию $f(r)$ со значением

$$f(r)=\int f'(r)\,dr, \tag{20}$$

то предыдущие выражения превратятся в

$$-\frac{\partial f(r)}{\partial x}\,;\quad -\frac{\partial f(r)}{\partial x_1}\,.$$

Точно так же для оси y-ов получаем составляющие:

$$-\frac{\partial f(r)}{\partial y}\,;\quad -\frac{\partial f(r)}{\partial y_1}\,,$$

для оси z-ов

$$-\frac{\partial f(r)}{\partial z}\,;\quad -\frac{\partial f(r)}{\partial z_1}\,.$$

Если мы теперь из всей работы, которая производится при бесконечно малом движении обеих точек, хотим определить лишь ту ее часть, которая относится к двум противоположно направленным силам, порождаемым взаимодействием между рассматриваемыми точками, то эта часть будет представлена следующим выражением:

$$-\left[\frac{\partial f(r)}{\partial x}\,dx+\frac{\partial f(r)}{\partial y}\,dy+\frac{\partial f(r)}{\partial z}\,dz+\frac{\partial f(r)}{\partial x_1}\,dx_1+\frac{\partial f(r)}{\partial y_1}\,dy_1+\frac{\partial f(r)}{\partial z_1}\,dz_1\right].$$

Но так как r зависит только от шести величин x, y, z, x_1, y_1, z_1 и, следовательно, и $f(r)$ нужно рассматривать как функцию этих шести величин, то стоящая в квадратных скобках сумма есть полный дифференциал, и, значит, работа, относящаяся к взаимодействию между обеими точками, будет выражаться просто через

$$-df(r).$$

Точно таким же образом можно представить работу, относящуюся к взаимодействию между любой парой точек. Работа, произведенная всеми силами, действующими между точками системы, выразится поэтому следующей алгебраической суммой:

$$-df(r) - df_1(r_1) - df_2(r_2) - \ldots$$

Это выражение можно переписать так:

$$-d[f(r) + f_1(r_1) + f_2(r_2) + \ldots],$$

или, применяя знак суммы

$$-d\Sigma f(r),$$

причем сумма должна содержать столько слагаемых, сколько комбинаций по две можно составить из всех движущихся точек. Эта сумма $\Sigma f(r)$ является поэтому той частью эргала, которая относится к взаимодействиям между движущимися точками.

Если мы теперь объединим оба рода сил, то получим для всей работы, совершенной при бесконечно малом движении системы точек, равенство:

$$\Sigma(X\,dx + Y\,dy + Z\,dz) = -d\Sigma\,\varphi(\varrho) - d\Sigma\,\varphi(r) = -d[\Sigma f(\varrho) + \Sigma f(r)], \quad (21)$$

откуда следует, что величина

$$\Sigma\,\varphi(\varrho) + \Sigma f(r)$$

есть эргал всех действующих в системе сил.

Лежащее в основе предыдущих рассуждений предположение, что действуют только центральные силы, представляет, конечно, среди всех математически возможных предположений о природе сил только весьма специальный случай; но этот случай имеет особо важное значение постольку, поскольку, по всей вероятности, все независимые от движения силы природы могут быть сведены к силам центральным.

§ 8. Зависимость между работой и живой силой

В предыдущем изложении рассматривались только силы, действующие на точки, и изменения положения точек; массы точек и их скорости не принимались во внимание. Теперь мы обратимся к рассмотрению также и этих величин.

Для свободной движущейся точки массы m справедливы, как известно, следующие уравнения движения:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = X; \quad m\frac{d^2y}{dt^2} = Y; \quad m\frac{d^2z}{dt^2} = Z. \quad (22)$$

Умножая эти уравнения последовательно на

$$\frac{dx}{dt}\,dt, \quad \frac{dy}{dt}\,dt; \quad \frac{dz}{dt}\,dt$$

и затем складывая, мы получим:

$$m\left(X\frac{dx}{dt}\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{dy}{dt}\frac{d^2y}{dt^2} + \frac{dz}{dt}\frac{d^2z}{dt^2}\right)dt = \left(X\frac{dx}{dt} + Y\frac{dy}{dt} + Z\frac{dz}{dt}\right)dt. \quad (23)$$

Левую часть этого уравнения можно преобразовать так:

$$\frac{m}{2}\frac{d}{dt}\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2+\left(\frac{dy}{dt}\right)^2+\left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right]dt.$$

или, если обозначить скорость точки через v, так:

$$\frac{m}{2}\frac{d(v^2)}{dt}dt=\frac{d\left(\frac{m}{2}v^2\right)}{dt}dt=d\left(\frac{m}{2}v^2\right).$$

Уравнение (23) принимает тогда следующий вид:

$$d\left(\frac{m}{2}v^2\right)=\left(X\frac{dx}{dt}+Y\frac{dy}{dt}+Z\frac{dz}{dt}\right)dt. \tag{24}$$

Если дана не одна свободно движущаяся точка, а целая система таких точек, то аналогичное уравнение будет иметь место для каждой точки системы. Суммируя, мы получим следующее уравнение.

$$d\Sigma\frac{m}{2}v^2=\Sigma\left(X\frac{dx}{dt}+Y\frac{dy}{dt}+Z\frac{dz}{dt}\right). \tag{25}$$

Величина $\Sigma\frac{m}{2}v^2$ представляет всю живую силу системы точек. Если мы введем для живой силы более простое обозначение, положив

$$T=\Sigma\frac{m}{2}v^2, \tag{26}$$

то наше уравнение примет вид:

$$dT=\Sigma\left(X\frac{dx}{dt}+Y\frac{dy}{dt}+Z\frac{dz}{dt}\right)dt. \tag{27}$$

Выражение в правой части этого уравнения представляет работу, совершенную во время dt.

Интегрируя это уравнение между каким-нибудь начальным моментом времени t_0 и моментом t и обозначая через T_0 живую силу в момент времени t_0, мы получим:

$$T-T_0=\int_{t_0}^{t}\left(X\frac{dx}{dt}+Y\frac{dy}{dt}+Z\frac{dz}{dt}\right)dt. \tag{28}$$

Содержание этого уравнения может быть выражено словами следующим образом:

Приращение живой силы, происшедшее в системе в течение некоторого промежутка времени, равно работе, произведенной действующими силами в течение того же промежутка времени.

При этом, разумеется, уменьшение живой силы рассматривается как отрицательное приращение.

При выводе этого предложения мы принимали, что все точки свободны. Однако может случиться, что движение точек ограничено

известными условиями. Точки могут находиться в известной связи друг с другом, так что движение одной какой-либо точки до некоторой степени определяет движение других точек; либо на движение могут налагаться известные ограничения извне, как это, например, имеет место тогда, когда какая-нибудь точка вынуждена оставаться на данной неподвижной поверхности или неподвижной кривой, чем, понятно, ограничивается движение и всех тех точек, которые связаны с первой точкой.

Если эти ограничивающие условия можно выразить с помощью уравнений, содержащих только координаты точек, то можно (опираясь на соображения, которых мы здесь ближе касаться не будем) показать, что силы сопротивления, которые implicite содержатся в этих условиях, не совершают при движении никакой работы, откуда следует, что приведенное выше предложение, дающее связь между живой силой и работой, справедливо не только для свободного движения, но и для несвободного.

Это предложение обычно называют *теоремой эквивалентности между живой силой и работой.*

§ 9. Энергия

Работа, произведенная в промежуток времени, протекший между двумя моментами времени t_0 и t, выражается в уравнении (28) следующим интегралом:

$$\int_{t_0}^{t} \Sigma \left(X \frac{dx}{dt} + Y \frac{dy}{dt} + Z \frac{dz}{dt} \right) dt.$$

Здесь время t рассматривается как единственная независимая переменная, а координаты точки и составляющие силы трактуются как функции времени. Если эти функции известны, для чего требуется, чтобы был известен весь ход движения всех точек, то интеграция всегда выполнима, и работу можно также выразить через функцию времени.

Имеются, однако, как мы видели выше, и такие случаи, которые не требуют, чтобы все величины были выражены в функции одной переменной; интеграция может быть проведена и тогда, когда наше дифференциальное выражение имеет форму

$$\Sigma (X\,dx + Y\,dy + Z\,dz)$$

и координаты в нем рассматриваются как независимые переменные. Для этого предыдущее выражение должно быть полным дифференциалом некоторой функции координат, или, другими словами, действующие в системе силы должны иметь эргал. Мы обозначим теперь эргал, который выражается отрицательным значением указанной выше функции, одной буквой. В механике обычно пользуются для этой цели буквой U. Но так как в механической теории тепла принято обозначать этой буквой другую величину, о которой у нас вскоре

пойдет речь, то мы обозначим эргал буквой J. Тогда нужно написать

$$\Sigma(X\,dx + Y\,dy + Z\,dz) = -dJ, \tag{29}$$

откуда, если J_0 есть значение эргала в момент времени t_0:

$$\int_{t_0}^{t} \Sigma(X\,dx + Y\,dy + Z\,dz) = J_0 - J. \tag{30}$$

Это выражение показывает, что работа равна уменьшению эргала.

Если мы вместо интеграла, входящего в уравнение (28), подставим разность $J_0 - J$, то получим:

$$T - T_0 = J_0 - J,$$

что можно написать и так:

$$T + J = T_0 + J_0. \tag{31}$$

Отсюда получается следующее предложение:

Сумма живой силы и эргала остается во время движения постоянной.

Сумма живой силы и эргала, которую мы обозначим одной буквой, положив

$$U = T + J, \tag{32}$$

называется *энергией* системы, и мы можем высказать наше предложение еще короче:

Энергия остается во время движения постоянной.

Это предложение, которое в новейшее время получило гораздо более широкое применение, чем раньше, и является одной из важнейших основ всей математической физики, известно под именем *принципа сохранения энергии.*

ГЛАВА I

ПЕРВОЕ НАЧАЛО МЕХАНИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ТЕПЛА ИЛИ ПРИНЦИП ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ТЕПЛОТЫ И РАБОТЫ

§ 1. Исходный пункт теории

В прежнее время было почти всеобщим воззрение, что теплота представляет собою особое вещество, которое в большем или меньшем количестве находится во всех телах, чем и обусловливается большая или меньшая высота их температуры; предполагалось, что все тела имеют это вещество, которое затем с огромной скоростью проходит через пустое пространство и даже через области, заполненные ponderabler массой, образуя, таким образом, лучистую теплоту. Однако в новейшее время проложил себе путь взгляд, что теплота представляет некоторый род движения. При этом находящаяся в телах теплота,

обусловливающая их температуру, рассматривается как некоторое движение весомых атомов, в котором может принимать участие также и находящийся в телах эфир. Лучистая теплота рассматривается как колебательное движение эфира.

Я не буду останавливаться здесь на изложении фактов, опытов и умозаключений, которые привели к этому изменению взглядов, потому что при этом пришлось бы говорить о многом, что может быть лучше обсуждено ниже, в соответствующих местах этой книги. Я думаю, что согласие выведенных из новой теории результатов с опытом лучше всего покажет правильность основ теории.

Итак, в нашем изложении мы будем исходить из предположения, что теплота представляет собою движение мельчайших частиц вещества и эфира и что количество тепла является мерой живой силы этого движения. При этом мы не строим никакой особой гипотезы относительно рода этого движения; мы применим лишь к теплоте закон эквивалентности между живой силой и работой, справедливый для любого движения, и полученное отсюда предложение будем рассматривать как первое начало механической теории тепла.

§ 2. Положительное и отрицательное значение механической работы

В § 1 Введения мы определили совершаемую при движении точки механическую работу, как *произведение из пути на составляющую действующей на точку силы, взятую по направлению пути.* Согласно этому работа положительна, когда составляющая силы направлена по прямой, на которой лежит путь, в ту же сторону, что и путь, и отрицательна, когда эта составляющая направлена в сторону, противоположную пути. При таком определении положительного значения механической работы закон эквивалентности между живой силой и работой гласит:

Приращение живой силы равно совершенной работе или приращению работы.

Однако в этом вопросе возможна и другая точка зрения.

Если материальная точка движется в определенном направлении, то она может вследствие инерции сохранять направление своего движения и тогда, когда действующая на нее сила имеет направление, противоположное движению. При этом, конечно, скорость точки и ее живая сила постепенно уменьшаются. Так, например, материальная точка, находящаяся под влиянием силы тяжести, может, получив толчок вверх, двигаться в направлении, противоположном направлению силы тяжести, причем приобретенная ею благодаря толчку скорость постепенно уменьшается. В этом случае работа, если ее рассматривать как произведенную силой тяжести, отрицательна. Можно стать и на другую точку зрения, а именно считать работу положительной в тех случаях, когда вследствие инерции при движении преодолевается некоторая сила, и, наоборот считать работу отрицательной, когда точка движется в направлении действия силы. Применяя способ выражения, установленный в § 1 Введения, со-

ство которому различие, относящееся к двум противоположным направлениям составляющей силы, выражается с помощью глагольного оборота, можно высказать сказанное выше еще проще:

Можно условиться, что положительной следует считать не произведенную, но испытанную (erlittene) *силой работу.*

При этом способе определения работы закон эквивалентности между живой силой и работой гласит следующее:

Уменьшение живой силы равно приращению работы, или *сумма живой силы и работы остается постоянной.*

Эта последняя формулировка весьма удобна для последующего. Для сил, обладающих эргалом, значение этой величины было определено в § 6 Введения таким образом, чтобы можно было сказать: работа равна *уменьшению* эргала. Применяя вышеуказанный способ определения работы, следует, наоборот, сказать: работа равна *приращению* эргала. Если поэтому выбрать подходящим образом входящую в выражение эргала аддитивную постоянную, то эргал можно рассматривать просто как выражение работы.

§ 3. Формулировка первого начала

Установив вышеуказанным способом смысл понятия о положительном значении работы, мы можем теперь высказать следующим образом первое начало механической теории тепла (которое выводится из закона эквивалентности между живой силой и работой), именуемое *принципом эквивалентности между теплотой и работой.*

Во всех случаях, когда из теплоты появляется работа, тратится пропорциональное полученной работе количество тепла, и, наоборот, при затрате той же работы получается то же количество тепла.

Когда затрачивается теплота и вместо нее появляется работа, то можно сказать, что теплота превратилась в работу, и, наоборот, когда затрачивается работа и вместо нее появляется теплота, можно сказать, что работа превратилась в теплоту. Пользуясь этим способом выражения, можно предыдущему предложению придать следующий вид:

Возможно превратить работу в теплоту и, наоборот, теплоту в работу, причем обе эти величины всегда пропорциональны друг другу.

Это положение подтверждается рядом известных уже ранее явлений, а также многими и разнообразными опытами, произведенными в новейшее время. Поэтому, если даже отвлечься от того обстоятельства, что оно является частным случаем вышеприведенного механического закона, его следует принять как принцип, вытекающий из опыта и наблюдений.

§ 4. Число, выражающее зависимость между теплотой и работой

В то время как закон механики утверждает, что изменение живой силы и соответствующая этому изменению работа между собою равны, в положении, выражающем связь между теплотой и работой, речь идет только о *пропорциональности.* Причина этого заключается

в том, что теплота не измеряется той же мерой, что и работа. Работа измеряется введенной прежде механической единицей, килограммометром. Для измерения теплоты применяется единица, выбранная на основании соображений, связанных с удобством, измерений, а именно *то количество теплоты, которое необходимо для того, чтобы поднять температуру* 1 *кг воды с* 0 *до* 1° [2].

Отсюда ясно, что между теплотой и работой может иметь место только отношение пропорциональности; коэфициент пропорциональности должен быть определен особо.

Если этот коэфициент выбран так, что он дает ту работу, которая соответствует единице количества теплоты, то его называют *механическим эквивалентом теплоты*; если же, наоборот, его выбирают так, что он дает то количество теплоты, которое соответствует одной единице работы, то он называется *термическим эквивалентом работы*. Механический эквивалент теплоты мы будем обозначать через E, и, в соответствии с этим, термический эквивалент работы через $1/E$.

Определение нашего коэфициента может быть выполнено различным образом. Некоторые исследователи пытались определить его путем вывода из имевшихся уже данных. Первым по этому пути пошел Майер, который пользовался построенным на правильных принципах методом, о котором у нас еще будет речь ниже. Этот путь привел к не вполне точным результатам, ибо данные, из которых приходилось исходить, страдали некоторым несовершенством. Другие исследователи пытались добиться поставленной цели с помощью специально для выяснения этого вопроса придуманных экспериментов. Прежде всего, здесь надо указать на заслуги превосходного английского физика Джоуля, который установил интересующую нас зависимость с большой осторожностью и тщательностью. Изложение некоторых из его попыток, а также более поздних работ других исследователей будет более на месте после соответствующих частей теории; поэтому я ограничусь здесь тем, что приведу лишь те опыты Джоуля, которые легче всего поддаются пониманию и в то же время привели к наиболее достоверным результатам.

Джоуль измерял при различных обстоятельствах теплоту, выделяющуюся при трении, и сравнивал ее с затраченной на создание трения работой, которая производилась опускающимися вниз грузами. Ввиду их важности эти опыты уже часто описывались в различных руководствах, а недавно мемуары Джоуля появились в немецком переводе Шпенгеля. Поэтому нет нужды давать описание этих опытов также и здесь, но достаточно будет привести результаты, что лучше всего можно сделать, следуя мемуару, опубликованному в Philosophical Transactions в 1850 г.

В первом, весьма многочисленном, ряде опытов вода, налитая в сосуд, приводилась в движение с помощью вращающегося аппарата, снабженного лопастями. Аппарат был устроен таким образом что не вся масса воды могла притти в состояние равномерного вращения. Приведенная в движение вода задерживалась затем неподвижными щитами, чем вызывалось появление большого числа вихрей.

производивших значительное трение. Выраженный в английских мерах результат этих опытов таков: для создания количества тепла, необходимого на поднятие температуры 1 англ. фунта воды на 1°Ф, нужно затратить работу, равную 772,695 англ. футо-фунтов.

В двух других рядах опытов в движение приводилась ртуть, и в результате было получено 774,083 англ. футо-фунтов.

Наконец, еще в двух рядах опытов рассматривалось трение друг о друга кусков чугуна, погруженных в ртуть, которой они отдавали выделенную теплоту. Результат был 774,987 англ. футо-фунтов.

Из всех результатов, полученных им, Джоуль рассматривал как наиболее точный — результат, полученный при опытах с водой. Так как при приведении в движение воды производится звук, то Джоуль полагал, что этот результат нужно немного уменьшить. Руководствуясь этими соображениями, он пришел к заключению, что наиболее вероятным значением будет 772 англ. футо-фунта. Если выразить эту величину во французских мерах, то мы получим следующий результат:

Для выделения количества тепла, нужного для поднятия температуры одного килограмма воды на один градус по Цельсию, потребна работа в 423,55 *килограммометров.*

Это число, из всех поныне полученных, заслуживает наибольшего доверия; во всем дальнейшем мы именно это число будем считать механическим эквивалентом теплоты, а именно [3]:

$$E = 423{,}55.$$

Во многих расчетах можно это число округлить и считать $E = 424$.

§ 5. Механическая единица теплоты

С установлением принципа эквивалентности тепла и работы, в силу которого эти две величины могут замещать друг друга, появляется часто необходимость создавать такие величины, в которые теплота и работа входят в качестве слагаемых. Но так как теплота и работа измеряются различными мерами, то в таких случаях нельзя просто сказать, что подобная величина является суммой теплоты и работы, но нужно сказать:

Сумма теплоты и выраженной в единицах теплоты работы, или же, *сумма работы и выраженной в единицах работы теплоты.*

Чтобы устранить это неудобство, Ранкин предложил ввести для измерения теплоты другую единицу, а именно то количество теплоты, которое соответствует единице работы. Эту тепловую единицу можно просто назвать механической.

Всеобщему распространению механической единицы теплоты может помешать то обстоятельство, что употреблявшаяся до сих пор единица теплоты представляет величину, которая тесно связана с обычными калориметрическими методами. Методы эти покоятся по преимуществу на нагревании воды, и при этом приходится вводить лишь небольшие, опирающиеся на вполне достоверные измерения, поправки. Между тем пользование механической единицей теплоты,

гребуя также этих поправок, предполагает еще знание механического эквивалента теплоты, а знание это является лишь приблизительным. Однако в теоретических исследованиях в области механической теории теплоты, в которых зависимость между работой и теплотой появляется особенно часто, метод измерения теплоты в механических единицах приводит к таким существенным упрощениям, что в настоящем более связном изложении этой теории мне казалось возможным отказаться от сомнений, которые во мне раньше вызывал указанный метод. Поэтому в дальнейшем изложении, если только не оговорено противоположное, мы будем всегда предполагать, что измерение теплоты производится в механических единицах.

При этом способе измерения высказанное выше первое начало механической теории тепла принимает еще более определенную форму, так как теперь оно утверждает вместо *пропорциональности* — *равенство* между теплотой и работой.

Если позже понадобится выразить измеренное в механических единицах количество тепла в обычных тепловых единицах, то для этого придется лишь разделить число, относящееся к механическим единицам, на механический эквивалент теплоты, т. е. на E.

§ 6. Первое основное уравнение

Пусть будет дано некоторое тело, состояние которого в отношении температуры, объема и т. д. предполагается известным. Если сообщить этому телу бесконечно малое количество тепла dQ, то спрашивается, какое действие оно произведет и что из него получится.

Это сообщенное телу количество теплоты может частью пойти на то, чтобы увеличить уже имеющуюся в теле теплоту, частью же, если тело в результате поглощения теплоты испытывает изменение состояния, связанное с преодолением сил, превратиться в совершающуюся при этом работу. Если мы обозначим заключающуюся в теле теплоту (Wärmeinhalt) через H, а бесконечное малое приращение этой величины через dH, и для бесконечно малой работы выберем знак dL, то мы сможем составить следующее равенство:

$$dQ = dH + dL. \tag{I}$$

Силы, которые участвуют в совершении работы, можно разделить на два класса: во-первых, на те, с которыми атомы тела действуют друг на друга и которые поэтому коренятся в природе самого тела и, во-вторых, на те, которые проистекают от посторонних воздействий, которые испытывает тело. В соответствии с этими двумя классами сил я разделил всю совершаемую теплотой работу на *внутреннюю* и *внешнюю* работу. Если мы обозначим эти величины соответственно через dJ и dW, то должны будем положить:

$$dL = dJ + dW, \tag{I a}$$

и предыдущее равенство перейдет поэтому в

$$dQ = dH + dJ + dW \tag{II}$$

§ 7. Различная роль величин J, W и H

Внутренняя и внешняя работа подчиняются существенно различным законам.

Что касается *внутренней* работы, то легко видеть, что если какое-нибудь тело проходит, исходя из какого-нибудь начального состояния, через ряд изменений, а затем, в конце-концов, вновь возвращается к исходному состоянию, то получающиеся при этом величины внутренней работы взаимно уничтожаются. Действительно, если бы при этом получалась в остатке некоторая положительная или отрицательная работа, то эта остаточная внутренняя работа должна была бы вызвать противоположную по знаку внешнюю работу или изменение имеющегося в наличии количества тепла. Так как, далее, этот процесс можно было бы повторить любое число раз, то можно было бы, в зависимости от знака, в одном случае непрерывно создавать работу или теплоту из ничего, а в другом — непрерывно терять работу или теплоту, не получая взамен никакого эквивалента. Но невозможность как того, так и другого является общепризнанной. Если, таким образом, с возвращением тела к его исходному состоянию внутренняя работа оказывается равной нулю, то отсюда, далее, следует, что при любом изменении состояния тела внутренняя работа полностью определяется начальным и конечным состояниями тела, причем нет никакой нужды знать, каким именно образом тело перешло от начального состояния к конечному. Действительно, если мы себе представим, что тело переходит от какого-нибудь данного состояния к какому-нибудь другому самыми различными путями, а от этого второго состояния вновь возвращается к первому всегда одним и тем же способом, то на всех различных путях при первом переходе должна совершаться внутренняя работа, которая затем уничтожается внутренней работой (оказывающейся одной и той же), совершаемой при втором переходе. А это возможно только в том случае, если и внутренняя работа, совершаемая на любом пути при первом переходе, всегда остается одной и той же.

Мы должны, поэтому, допустить, что внутренние силы обладают эргалом, который является величиной, вполне определенной при данном состоянии тела, причем нам совсем не нужно знать, каким именно путем тело в это состояние пришло. Внутренняя работа будет тогда представлена приращением эргала, который мы обозначим через J, а для бесконечно малого изменения состояния тела выражение для внутренней работы дается дифференциалом эргала dJ, что согласуется с обозначениями, принятыми в (I) и (II).

Если мы обратимся теперь к *внешней* работе, то увидим, что дело обстоит здесь совсем иначе. Работа эта, при данных начальном и конечном состояниях тела, может оказаться весьма различной.

Чтобы показать это на нескольких примерах, мы рассмотрим сначала некоторый газ, состояние которого определяется его температурой t и его объемом V. Начальные значения этих величин мы обозначим через t_1, v_1, а конечные их значения — через t_2, v_2, причем мы предполагаем, что $t_2 > t_1$ и $v_2 > v_1$. Если теперь изменение

происходит таким образом, что газ сначала увеличивает свой объем от v_1 до v_2 при постоянной температуре t_1, а затем при объеме v_2 нагревается с температуры t_1 до температуры t_2, то внешняя работа заключается в том, что при расширении преодолевается то внешнее давление, которое соответствует температуре t_1. Если же, наоборот, изменение происходит таким образом, что газ сначала, сохраняя объем v_1, нагревается от температуры t_1 до t_2, а затем изменяет свой объем от v_1 до v_2 при температуре t_2, то внешняя работа состоит в том, что при расширении преодолевается то давление, которое соответствует температуре t_2. Так как это давление больше, чем в первый раз, то во втором случае совершается большая внешняя работа, чем в первом. Если, наконец, допустить, что расширение и нагревание на различных отрезках времени сменяют друг друга или же происходят по какому-нибудь закону одновременно, то каждый раз получаются другие силы давления, и, таким образом, при одних и тех же начальном и конечном состояниях может существовать бесконечное многообразие величин работы.

Вот другой простой пример. Пусть будет дано некоторое количество жидкости при температуре t_1, которое должно быть превращено в насыщенный пар, обладающий более высокой температурой t_2. Это превращение можно осуществить различными путями: либо нагревать жидкость до t_2 и затем предоставить ей испаряться при этой температуре, либо предоставить жидкости испаряться при температуре t_1, а затем нагреть пар до t_2, одновременно сжав его настолько, чтобы он и при температуре t_2 оказался насыщенным, либо, наконец, заставить газ испаряться при какой-нибудь средней температуре. Внешняя работа, которая опять-таки сводится к преодолению внешнего давления при изменении объема, имеет во всех этих случаях различное значение.

Различие в способах изменения, которое мы выяснили на примере двух определенных тел, может быть высказано в общем виде следующим образом:

Тело может переходить от одного состояния к другому различными путями.

Кроме этого различия может иметь место еще и другое.

Если какое-нибудь тело преодолевает при изменении состояния некоторое внешнее сопротивление, то это сопротивление может быть либо столь велико, что понадобится вся сила тела для его преодоления, либо может иметь меньшую величину. В качестве примера мы опять рассмотрим некоторое количество газа, которое при данной температуре и данном объеме обладает известной силой расширения. Если этот газ расширяется, то внешнее давление, которое ему приходится при этом преодолеть, должно быть (иначе его нельзя бы было преодолеть) меньше, чем сила расширения газа, но разность между этими двумя силами может быть произвольно мала, так что в пределе мы можем принять, что обе они равны. Но могут иметь место и такие случаи, когда эта разность имеет конечную, более или менее значительную, величину. Если, например, сосуд, в котором находится газ, обладающий

известной силой расширения, внезапно приводится в соприкосновение с пространством, в котором господствует небольшое давление, или же с совершенно пустым сосудом, то газ, расширяясь, преодолевает меньшую внешнюю силу, чем та, которую он в состоянии преодолеть, или даже не преодолевает никакой внешней силы; поэтому он совершает меньшую внешнюю работу, чем та, которую он мог бы совершить, или вовсе не совершает никакой внешней работы.

В первом случае, когда давление и оказываемое ему противодействие в каждый момент равны, газ может быть вновь сжат с помощью того самого давления, которое он преодолел при расширении. Но если преодоленное давление было меньше, чем сила расширения, то газ не может быть вновь сжат с помощью этого самого давления. Различие это можно выразить следующим образом: в первом случае расширение происходит *обратимым* образом, а во втором — *необратимым*. Этот способ выражения мы можем применить и к другим случаям, в которых, в результате преодоления каких-либо сопротивлений, происходит изменение состояния. Мы можем поэтому обсужденное выше различие высказать в общей форме следующим образом:

При определенном изменении состояния работа может тратиться различным образом в зависимости от того, происходит ли изменение состояния обратимым или необратимым образом.

Наряду с относящимися к работе дифференциалами dJ и dW в правой части уравнения (II) участвует еще третий дифференциал, а именно дифференциал действительно заключающейся в теле теплоты. Величина H имеет, очевидно, также ту уже обсужденную по отношению к величине J особенность, что она определена, как только известно состояние тела, независимо от того, известен ли способ, которым тело этого состояния достигло.

§ 8. Энергия тела

Так как действительно заключающаяся в теле теплота и внутренняя работа играют совершенно одинаковую роль в упомянутом выше весьма важном соотношении и так как, далее, вследствие незнакомства с внутренними силами тел нам обычно известна лишь сумма этих двух величин, а не их значения в отдельности, то я уже в своей первой работе *, посвященной теплоте и появившейся в 1850 г., охватил обе эти величины одним знаком. То же самое мы сделаем и здесь, положив

$$U = H + J \tag{2}$$

и уравнение (II) переходит в

$$dQ = dU + dW. \tag{III}$$

Функция U, выведенная мною в учении о теплоте в указанной работе, была затем принята и другими авторами, писавшими о механической теории тепла; но так как то определение, которое я ей дал **,

* «Pogg. Ann.» Bd. 79, S. 368 и «Собрание мемуаров» (мемуар первый).
** В других местах: стр. 385 и 33.

а именно, что она обнимает (если исходить из какого-нибудь начального состояния) как приобретенную телом действительно заключающуюся в нем теплоту, так и затраченную на внутреннюю работу теплоту, несколько длинно, то с разных сторон предлагалось ввести более короткие обозначения.

Томсон в своем мемуаре 1851 г.* назвал эту функцию the mechanical energy of a body in a given state механическая энергия тела в данном состоянии), а Кирхгоф ** употреблял название Wirkungsfunktion (функция действия). Наконец, Цейнер в своей работе «Основы механической теории тепла», появившейся в 1860 г., назвал помноженную на термический эквивалент работы величину U *внутренней теплотой тела.*

Что касается последнего названия, то мне пришлось заметить уже в 1864 г. ***, что оно мне кажется не вполне отвечающим значению величины U, так как только часть этой величины представляет действительно заключающуюся в теле теплоту, в то время как остальная ее часть относится к теплоте, которая тратится на внутреннюю работу и, следовательно, не существует больше как теплота. Во втором издании своей книги, появившемся в 1866 г., Цейнер ввел некоторое изменение, назвав на этот раз величину U *внутренней работой тела.* Я должен, однако, сознаться, что могу одобрить это название так же мало, как и первое, ибо оно мне кажется слишком ограниченным, но на этот раз по другим причинам.

Что касается двух других названий, то особенно подходящим мне представляется употребленное Томсоном слово energy, ибо величина, о которой здесь идет речь, вполне соответствует величине, обозначаемой этим именем в механике. Я присоединяюсь поэтому к этому способу обозначения и буду в дальнейшем называть величину U энергией тела.

— Здесь нужно еще сделать особое замечание относительно полного определения эргала и содержащей эргал энергии. Так как эргал представляет работу, которую должны были совершить внутренние силы за время перехода тела из состояния, выбранного за начальное, в то состояние, в котором он находится в данный момент, то вполне определенное значение для эргала в данном состоянии можно получить лишь тогда, когда начальное состояние установлено заранее раз навсегда. Если же это последнее обстоятельство не имеет места, то нужно представить себе, что к функции, изображающей эргал, прибавлена некоторая произвольная постоянная, относящаяся к начальному состоянию. При этом само собой разумеется, что нет никакой нужды всегда действительно писать эту постоянную, а достаточно представлять себе, что она уже содержится в самой функции, поскольку последняя изображается общим символом. Точно так же нужно представлять себе, что знак, изображающий энергию, охватывает и пока еще неопределенную постоянную.

---

* «Transact. of the Roy. Soc. of Edinburgh», Vol. XX, p. 475.
** «Pogg. Ann.» Bd. 103, S. 177.
*** Мое «Собрание мемуаров», т. I, стр. 281.

§ 9. Уравнения, относящиеся к конечным изменениям состояния и круговым процессам

Если представить себе, что уравнение (III), которое относится к бесконечно малому изменению, проинтегрировано для какого-нибудь конечного изменения или даже для ряда следующих друг за другом конечных изменений, то можно сейчас же получить интеграл одного из слагаемых. Ведь энергия U, как было сказано выше, зависит только от рассматриваемого состояния тела, а не от способа, которым оно в это состояние пришло. Отсюда следует, что если обозначить начальное и конечное значения U через U_1 и U_2, то можно положить

$$\int dU = U_2 - U_1. \tag{3}$$

В соответствии с этим уравнение, полученное в результате интегрирования (III), можно переписать так:

$$\int dQ = U_2 - U_1 + \int dW; \tag{4}$$

или, если обозначить через Q и W интегралы $\int dQ$ и $\int dW$, представляющие соответственно ту теплоту, которая была сообщена, и ту внешнюю работу, которая была совершена во время всего изменения или всего ряда изменений в целом, то так:

$$Q = U_2 - U_1 + W. \tag{4a}$$

Допустим, что мы имеем дело с частным случаем, когда тело претерпевает такой ряд изменений, в результате которых оно, в конце концов, возвращается в свое начальное положение. Такой ряд изменений я назвал *круговым процессом*. Так как в этом случае конечное состояние тела совпадает с его начальным состоянием, то и конечное значение энергии U_2 совпадает с его начальным значением U_1, и разность $U_2 - U_1$ равна, следовательно, нулю. В соответствии с этим уравнения (4) и (4а) переходят для кругового процесса в следующие:

$$\int dQ = \int dW, \tag{5}$$

$$Q = W. \tag{5a}$$

Итак, в круговом процессе вся сообщенная телу теплота (т. е. алгебраическая сумма всех сообщенных телу в течение кругового процесса количеств теплоты, которые могут быть как положительными, так и отрицательными) просто равна всей совершенной внешней работе.

§ 10. Полная, скрытая и удельная теплота

Раньше, когда теплоту еще считали родом вещества и полагали, что она может существовать в двух состояниях, которые обозначали словами *свободное* и *скрытое*, было введено понятие, которое часто применялось в вычислениях и носило имя полной теплоты тела. Под

этим наименованием разумелось то количество теплоты, которое тело должно было поглотить, чтобы из некоторого начального состояния притти в свое настоящее состояние, и которое содержится в теле частью в виде свободной, частью в виде скрытой теплоты. Думали, что если начальное состояние тела известно, то это количество теплоты полностью определяется настоящим состоянием тела, способ же, которым тело достигло своего настоящего состояния, не играет никакой роли.

Но после того как мы получили в уравнении (4а) такое выражение для количества теплоты Q, поглощенного телом при его переходе из начального состояния в конечное, которое содержит внешнюю работу W, мы должны заключить, что для этого количества теплоты справедливо то же, что и для внешней работы, т. е. что она зависит не только от начального и конечного состояний тела, но и от того способа, с помощью которого тело этот переход совершило. Таким образом понятие полной теплоты как величины, зависящей только от состояния тела в данный момент, является с точки зрения новейшей теории теплоты неприемлемым.

Исчезновение теплоты при известных изменениях состояния тела, как, например, при плавлении и испарении, объясняли раньше, как было указано выше, тем, что эта теплота переходит в особое состояние, в котором она больше не воспринимается ни нашими чувствами, ни термометром, почему ее и наделили наименованием *скрытой*. Этот способ объяснения я также оспаривал и выдвинул утверждение, что содержащаяся в теле теплота вполне ощутима и может быть распознана термометром; исчезающая же при рассмотренном выше изменении состояния теплота перестает существовать как теплота, а *тратится на совершение работы*. Когда же при противоположном изменении состояния (например при замерзании или сжижении) вновь появляется теплота, то она не выходит из какого-то скрытого убежища, *а создается заново работой*. Поэтому я предложил пользоваться вместо выражения «скрытая теплота» выражением «Werkwärme», применив слово «Werk», значение которого в основном совпадает со значением слова «Arbeit» (работа).

Работа, на которую тратится теплота и которая, в свою очередь, создает при противоположном изменении теплоту, может быть двоякого рода, а именно *внутренней* или *внешней* работой. Если, например, испаряется жидкость, то при этом должно быть преодолено притяжение молекул и одновременно (ибо пар занимает больший объем, чем жидкость) также и внешнее давление. Соответственно этим двум составным частям работы можно разложить на две части и всю идущую на совершение работы теплоту.

Та теплота, которую нужно сообщить телу, если хотят его нагреть без изменения агрегатного состояния, рассматривалась раньше вся целиком, как *свободное* тепло, или, лучше сказать, как *действительно остающаяся* в теле теплота. Однако и эта теплота в значительной своей части относится к той же категории, что и та, которую раньше называли *скрытой* теплотой и которую я предложил назвать Werkwärme. Дело в том, что с нагреванием тела связано, как правило, также и изменение

расположения его молекул (изменение, которое обычно приводит к внешне заметному изменению объема тела, но может иметь место и тогда, когда тело своего объема не изменяет). Это изменение расположения требует затраты известной работы, которая может быть частью внешней, частью внутренней; для производства этой работы тоже затрачивается теплота. Таким образом сообщенная телу теплота лишь отчасти идет на увеличение действительно заключающейся в теле теплоты; другая ее часть тратится на совершение работы.

Этими соображениями я, например, попытался объяснить * поразительно большую удельную теплоту жидкой воды, которая много больше, чем удельная теплота льда или водяного пара. Именно я предположил, что значительная часть той теплоты, которую вода получает при нагревании извне, уходит на уменьшение сцепления и, следовательно, является теплом, идущим на работу.

Согласно предыдущему, необходимо рассмотреть, наряду с различными удельными теплотами, которые указывают, сколько теплоты нужно сообщить телу при различных способах нагревания (например удельной теплотой твердого или жидкого тела при обычном атмосферном давлении или удельной теплотой газа при постоянном объеме и постоянном давлении) еще и другую величину, которая указывала бы, *насколько увеличивается теплота, действительно заключающаяся в одной весовой единице вещества при нагревании на один градус*. Эту величину мы назовем *истинной теплоемкостью* тела.

Было бы даже целесообразно прилагать слово «теплоемкость» (и не прибавляя слово «истинная») только к действительно заключающейся в теле теплоте, а выражение «удельная теплота» относить ко всему тому количеству тепла, которое необходимо для нагревания тела при каких-либо данных условиях и которое обнимает также и ту часть, которую мы назвали «Werkwärme». Но так как слово «теплоемкость» употреблялось до сих пор всегда в том же значении, что и выражение удельная теплота, то приходится прибавлять слово «истинная», чтобы выделить указанное выше более простое понятие.

§ 11. Выражение внешней работы для одного частного случая

В уравнении (III) внешняя работа обозначалась вообще через dW. При этом не было сделано никаких особых предположений относительно рода внешних сил, действующих на тело, против которых совершается внешняя работа.

Целесообразно, однако, рассмотреть особо случай, который имеет место особенно часто и приводит к очень простому выражению для внешней работы, именно тот случай, когда единственная внешняя сила, действующая на тело, или, по крайней мере, единственная сила, заслуживающая внимания при определении работы, представляет действующее на поверхность тела давление, которое (как это всегда бывает в случае жидких и газообразных тел и, по крайней мере, может

* «Pogg. Ann.» Bd. 79, S. 375 и «Собрание мемуаров» Bd. 1, стр. 23.

быть в случае твердых тел) одинаково сильно во всех точках поверхности, ограничивающей тело, и направлено повсюду нормально к поверхности. В этом случае нет нужды рассматривать для определения внешней работы изменения формы тела и его размеров по различным направлениям отдельно, достаточно ограничиться рассмотрением изменения всего объема в целом.

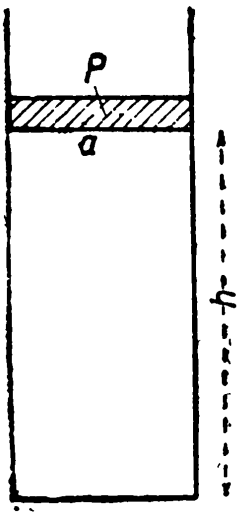


Рис. 1.

Приведем наглядный пример. Пусть в закрывающемся с помощью подвижного поршня цилиндре (рис. 1) находится какое-нибудь способное расширяться вещество, например некоторое количество газа. Давление, испытываемое газом, отнесенное к единице поверхности, обозначим через p. Поперечное сечение цилиндра (и соответственно поверхность поршня) обозначим через a. Тогда давление, под которым находится поршень и которое при подпятии его должно быть преодолено, выразится произведением pa. Если теперь поршень находится сначала на такой высоте, что его нижняя поверхность удалена от дна цилиндра на расстояние h, а затем приподнимается на бесконечно малое расстояние dh, то совершенная при этом внешняя работа выразится равенством:

$$dW = pa\,dh.$$

Если v обозначает объем заключенного в цилиндре вещества, то мы имеем:

$$v = ah.$$

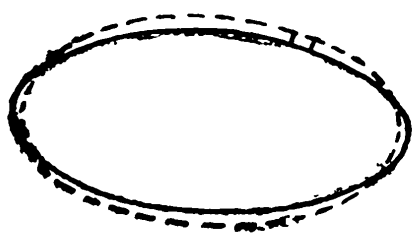
и, следовательно,

$$dv = a\,dh,$$

вследствие чего наше равенство переходит в

$$dW = p\,dv. \tag{6}$$

Как бы ни была различна форма тела и какими бы различными путями оно ни расширялось, дифференциал работы принимает всегда ту же простую форму, в чем легко убедиться из следующего.


Рис. 2.

Пусть сплошная линия на рис. 2 представляет поверхность тела в его начальном состоянии, а пунктирная линия — поверхность тела, после того как оно испытало бесконечно малое изменение формы и объема. Рассмотрим на первой поверхности элемент $d\omega$, расположенный около точки A. Пусть проведенная через этот элемент поверхности нормаль пересекает вторую поверхность на расстоянии dn, причем dn будем считать положительным, если соответствующее место второй поверхности находится вне ограниченного первой поверхностью пространства, и отрицательным — в противном случае. Если теперь представить себе, что по всей линии, ограничивающей элемент поверхности $d\omega$, восставлено бесконечное количество нормалей

до их пересечения со второй поверхностью, то таким образом будет выделена бесконечно малая, приблизительно, призматическая часть пространства с основанием $d\omega$ и высотой dn, объем которой выразится через произведение $d\omega\, dn$. Этот бесконечно малый объем представляет ту часть увеличения объема тела, которая соответствует элементу поверхности $d\omega$. Если мы проинтегрируем выражение $d\omega\, dn$ по всей поверхности, то получим все увеличение объема тела, т. е. величину dv.

Обозначая интеграцию по поверхности знаком интеграла со значком ω, мы можем написать:

$$dv = \int_{\omega} dn\, d\omega. \tag{7}$$

Если мы обозначим, как и раньше, давление на единицу поверхности через p, то давление на элемент поверхности $d\omega$ будет равен $p\,d\omega$.

Соответственно с этим мы обозначим через произведение $p\,d\omega\,dn$ ту часть внешней работы, которая соответствует этому элементу поверхности и которая заключается в том, что элемент передвигается под влиянием внешней силы $p\,d\omega$ на отрезок dn нормально к поверхности. Интегрируя это выражение по всей поверхности, мы получаем всю внешнюю работу:

$$dW = \int_{\omega} p\, dn\, d\omega.$$

Так как p сохраняет одно и то же значение для всей поверхности, то мы можем вынести его за знак интеграла, и наше равенство принимает вид:

$$dW = p \int_{\omega} dn\, d\omega,$$

которое, принимая во внимание уравнение (7), переходит в

$$dW = p\, dv,$$

а то то же равенство, что и (6).

На основании этого равенства мы можем, в том случае, когда внешней силой является только равномерное и нормальное к поверхности давление, дать уравнению (III) следующий вид:

$$dQ = dU + p\, dv. \tag{IV}$$

Это равенство, которое представляет наиболее употребительное математическое выражение первого начала механической теории тепла, мы применим сначала к классу тел, отличающихся простотой законов, которым они подчиняются. Для этих тел наше равенство принимает особенно простой вид, чем весьма облегчаются вычисления, которые вытекают из данного равенства.

ГЛАВА II

ОБ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗАХ

§ 1. Газообразное агрегатное состояние

Среди законов, характеризующих газообразное агрегатное состояние, следует особенно отметить законы Мариотта и Гей-Люссака, выражение которых можно объединить в одном уравнении. Пусть будет дана одна весовая единица некоторого газа, объем которой при температуре точки замерзания и при давлении p_0, принятом за нормальное (например при давлении, равном 1 *ат*), будем считать равным v_0. Если мы тогда обозначим давление и объем той же массы газа при температуре t (по Цельсию) соответственно через p и v, то, согласно упомянутым законам, будет иметь место равенство:

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t). \qquad (1)$$

В этом выражении величина α (которую обычно называют коэфициентом расширения, хотя она относится не только к изменению объема, но и к изменению давления) должна иметь одно и то же значение для всех газов.

Правда, в новейшее время Реньо доказал с помощью весьма тщательно поставленных опытов, что эти законы выполняются не во всей строгости; но уклонения для далеких от точки конденсации газов весьма невелики и становятся значительной лишь у тех газов, которые близки к конденсации. Отсюда следует заключить, что и точность, с которой каждый газ в отдельности следует указанным законам, зависит от степени его удаленности от точки конденсации. Поэтому для каждого газа можно вообразить такое предельное состояние, при котором точность эта (для многих газов точность уже в обыкновенном состоянии так велика, что ее в большинстве исследований можно считать совершенной) действительно совершенна; в дальнейшем мы будем предполагать, что это идеальное состояние достигнуто, а газы, которые в этом состоянии находятся, будем называть *идеальными*.

Но так как величина α у реальных газов, согласно исследованиям Реньо, не вполне одинакова, и даже у одного и того же газа принимает при различных обстоятельствах несколько различные значения, то возникает вопрос, какое же значение следует приписать этой величине у идеальных газов, для которых эти различия не могут иметь места.

Во всяком случае мы должны придерживаться при этом тех чисел, которые были получены для наиболее удаленных от точки конденсации газов. При способе исследования, основанном на увеличении давления при постоянном объеме, Реньо нашел для различных постоянных газов следующие числа:

Атмосферный воздух	0,003665
Водород	0,003667
Азот	0,003668
Окись углерода	0,003667

Эти числа так незначительно разнятся друг от друга, что при выборе между ними неважно, на котором остановиться; но так как большинство опытов Реньо относится к атмосферному воздуху и Магнус в своих опытах пришел также к совершенно согласным результатам, то мне представляется наиболее подходящим выбрать число 0,003665.

Однако при другом способе исследования, когда постоянным сохранялось давление, а наблюдались изменения объема, Реньо нашел несколько иное значение α для атмосферного воздуха, а именно 0,003670. Далее, он наблюдал, что разреженный воздух обладает несколько меньшим, а сгущенный — несколько большим коэфициентом расширения, чем воздух обыкновенной плотности.

Это обстоятельство заставило некоторых физиков притти к заключению, что для идеальных газов надо принять значение, меньшее чем 0,003665, ибо разреженный воздух ближе к идеальному состоянию, чем воздух обыкновенной плотности. Против этого, однако, можно возразить, что в опытах с водородом Реньо не наблюдал этой зависимости коэфициента расширения от плотности; даже утраивая плотность, он получал в этом случае почти то же значение α, да и вообще он нашел, что при своих уклонениях от законов Гей-Люссака и Мариотта водород ведет себя совершенно иначе, чем атмосферный воздух, и даже по большей части противоположно атмосферному воздуху. При этих обстоятельствах вышеприведенное заключение, выведенное на основании поведения атмосферного воздуха, мне представляется несколько смелым, ибо, по всей вероятности, все согласятся с тем, что водород, по меньшей мере, так же близок к идеальному состоянию газа, как и атмосферный воздух; следовательно, при заключениях относительно этого состояния необходимо принимать во внимание поведение водорода не меньше, чем поведение атмосферного воздуха.

Я думаю поэтому, что до тех пор, пока новые, более заслуживающие доверия, опытные данные не позволят сделать дальнейших заключений, будет наиболее целесообразно придерживаться числа, выражающего почти совпадающие результаты, полученные для атмосферного воздуха и водорода при давлении в 1 atm, и положить

$$\alpha = 0{,}003665 = \frac{1}{273}. \tag{2}$$

Если обозначить дробь $\frac{1}{\alpha}$ через α, то можно придать равенству (1) также следующую форму:

$$pv = \frac{pv_0}{\alpha}(\alpha + t). \tag{3}$$

Если положить еще для сокращения

$$R = \frac{pv_0}{\alpha}, \tag{4}$$

$$T = \alpha + t, \tag{5}$$

то получается:

$$pv = RT. \tag{6}$$

R здесь постоянная, которая зависит от природы газа и обратно пропорциональна его удельному весу. T обозначает температуру, если ее отсчитывать не от точки замерзания, а от нулевой точки, находящейся на a градусов ниже точки замерзания. Эту отсчитываемую от $-a$ температуру мы назовем *абсолютной* температурой, причем мы берем на себя обязательство оправдать это наименование в другом месте.

Принимая указанное в (2) значение α, мы получаем:

$$\left.\begin{aligned} a &= \frac{1}{\alpha} = 273, \\ T &= 273 + t. \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

§ 2. Вспомогательное допущение, относящееся к газообразным телам

Гей-Люссак произвел следующий опыт: он соединил наполненный воздухом сосуд со вторым, пустым и равным первому по объему, так что половина воздуха перешла из первого сосуда во второй. Измерив затем температуру обеих половин и сравнив ее с начальной температурой воздуха, он нашел, что перешедшая во второй сосуд часть воздуха нагрелась, а оставшаяся в первом сосуде часть настолько же охладилась, так что средняя температура всей массы воздуха после расширения оказалось той же, что и до расширения. Итак, при таком способе расширения, при котором внешняя работа не производилась, не происходило и потери тепла. К тому же результату пришли также Джоуль* и позже Реньо **, проделавшие с большой тщательностью сходные опыты.

Относящийся к этим явлениям закон может быть выведен и независимо от этих экспериментов из уже известных свойств газов с помощью рассуждений, содержащихся в моей первой работе.

Поведение газов отличается (особенно по отношению к выраженной через закон Мариотта и Гей-Люссака зависимости между объемом, давлением и температурой) такой правильностью, что это приводит к представлению, что взаимное притяжение молекул, действующее внутри твердых и капельно жидких тел, в газах уже не существует. Таким образом в твердых и жидких телах теплота при расширении должна преодолеть не только внешнее давление, но и внутренние притяжения, в газах же ей приходится иметь дело только с внешним давлением. И если газ расширяется при постоянной температуре, то при этом может быть *потрачено* лишь столько тепла, сколько необходимо для совершения *внешней* работы. Нельзя также допустить, что *действительно заключающаяся* в газе теплота стала после его расширения при постоянной температуре больше, чем была раньше. Эти рассуждения приводят нас к следующему предложению:

Расширяясь при постоянной температуре, постоянный газ поглощает лишь столько тепла, сколько затрачивается на внешнюю работу, которую он при этом производит.

---

* «Phil. Mag.» Ser. III, Vol. 26 и Joule, Das mechanische Aequivalent der Warme, ubersetzt von Spengel, S. 65.

** «Comptes rendus», t. 36, p. 680.

Конечно, нельзя этому закону приписывать большую точность, чем тем законам, из которых он выведен. Следует, скорее, предполагать, что он точен по отношению к какому-нибудь газу в той же мере, что и закон Мариотта—Гей-Люссака. Только для идеальных газов этот закон можно считать строго правильным. Именно в этом смысле я начал применять этот закон, связал его в качестве *вспомогательного* допущения с двумя началами механической теории теплоты и использовал для получения дальнейших выводов.

В. Томсон, который вначале не соглашался с одним из моих выводов, предпринял позже, совместно с Дж. Джоулем, экспериментальную проверку правильности этого закона *; они произвели с большой тщательностью ряд весьма целесообразно придуманных опытов, которые ввиду их важности мы в дальнейшем еще рассмотрим ближе. При этом подтвердился не только самый закон вообще, но и выяснилась правильность моих замечаний относительно степени его точности. Когда они исследовали *очень трудно конденсируемые газы*, — атмосферный воздух и водород, то закон оказался настолько близким к действительности, что в большинстве вычислений можно было пренебречь замеченными отклонениями; при исследовании же легко конденсируемого газа, а именно углекислоты, были наблюдаемы, как это и можно было предполагать по другим свойствам этого газа, несколько большие отклонения.

Поэтому в настоящее время можно не сомневаться, что наш закон правилен для реальных газов в той же мере, что и закон Мариотта—Гей-Люссака, а для газов идеальных он правилен во всей строгости [4].

§ 3. Формы, которые принимает для идеальных газов уравнение, выражающее первое начало

Мы возвращаемся теперь к уравнению

$$dQ = dU + p\,dv$$

и применим его к идеальному газу, причем мы предположим, как и раньше, что дана одна весовая единица газа.

Состояние газа полностью определено, если даны его температура и объем; можно определить его также с помощью температуры и давления или давления и объема. Сначала мы выберем для определения состояния газа именно температуру и объем и в соответствии с этим будем рассматривать T и v как независимые переменные, от которых зависят все остальные относящиеся к состоянию газа величины. Рассматривая также и энергию U газа как функцию обоих переменных, мы можем написать:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T}\,dT + \frac{\partial U}{\partial v}\,dv,$$

и поэтому предыдущее уравнение переходит в

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial T}\,dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right)dv. \qquad (8)$$

* «Phil. Transact. of the Roy. Soc. of London», 1853, 1854 and 1862.

Это уравнение, которое справедливо в его приведенном выше виде не только для газов, но и для всякого тела, состояние которого определяется температурой и объемом, может быть еще существенно упрощено для газообразных тел, вследствие особенных свойств этих последних.

Количество теплоты, которое газ должен поглотить, если он расширяется на dv при постоянной температуре, обозначим через $\frac{\partial Q}{\partial v} dv$. Так как это количество теплоты равно, согласно вспомогательному допущению прошлого параграфа, совершенной при расширении внешней работе, которая выражается через $p\,dv$, то получается уравнение

$$\frac{\partial Q}{\partial v} dv = p\,dv,$$

откуда следует:

$$\frac{\partial Q}{\partial v} = p.$$

Но, с другой стороны, согласно уравнению (8), нужно положить

$$\frac{\partial Q}{\partial v} = \frac{\partial U}{\partial v} + p.$$

Из объединения обоих уравнений получается:

$$\frac{\partial U}{\partial v} = 0. \tag{9}$$

Отсюда следует заключить, что у идеальных газов энергия не зависит от объема и, следовательно, может быть функцией только температуры.

Положив в уравнении (8) $\frac{\partial U}{\partial v}$ равным нулю и введя для $\frac{\partial U}{\partial T}$ знак C_v, мы получим:

$$dQ = C_v dT + p\,dv. \tag{10}$$

Из формы этого уравнения сразу видно, что C_v представляет *удельную теплоту газа при постоянном объеме*, а $C_v\,dT$ выражает то количество теплоты, которое должно быть сообщено газу при нагревании на dT, если dv равно нулю. Так как эта удельная теплота равна $\frac{\partial U}{\partial T}$, т. е. производной по температуре некоторой функции от температуры, то и она может быть только функцией от температуры.

В уравнение (10) входят все три величины T, v и p. Однако с помощью уравнения (6) легко исключить одну из них. Проделав это по порядку с каждой из трех величин, мы получим три различные формы уравнения.

При исключении p уравнение переходит в

$$dQ = C_v dT + \frac{RT}{v} dv. \tag{11}$$

Далее, чтобы исключить v, мы полагаем:

$$v = \frac{RT}{p},$$

откуда следует:

$$dv = \frac{R}{p}\,dT - \frac{RT}{p^2}\,dp.$$

Вставив это выражение dv в (10) и объединив затем члены, содержащие dT, мы получим:

$$dQ = (C_v + R)\,dT - \frac{RT}{p}\,dp. \tag{12}$$

Наконец, чтобы исключить T, мы полагаем, согласно уравнению (6):

$$dT = \frac{v\,dp + p\,dv}{R},$$

вследствие чего (10) переходит в

$$dQ = \frac{C_v}{R} v\,dp + \frac{C_v + R}{R} p\,dv. \tag{13}$$

§ 4. Следствие, относящееся к обеим удельным теплотам и преобразование предыдущих уравнений

Подобно тому как из уравнения (10) явствует, что играющая в нем роль множителя при dT величина C_v обозначает удельную теплоту при постоянном объеме, из уравнения (12) видно, что множитель при dT, а именно $C_v + R$, представляет *удельную теплоту при постоянном давлении*. Если мы эту последнюю удельную теплоту обозначим через C_p, то мы можем положить:

$$C_p = C_v + R. \tag{14}$$

Равенство это дает зависимость между обеими удельными теплотами.

Так как R постоянная величина, а C_v, как мы видели выше, может быть только функцией температуры, то из этого равенства следует, что C_p может быть тоже только функцией температуры.

Когда я первый вывел объясненным выше способом из механической теории теплоты, что обе удельные теплоты постоянного газа должны быть независимы от его плотности или, что то же самое, от давления, под которым он находится, и могут зависеть только от температуры; когда я прибавил сюда еще замечание, что эти удельные теплоты, по всей вероятности, постоянны, то это привело меня к противоречию с господствовавшими тогда взглядами. В то время считалось твердо установленным на основе опытов Зюрмана, де-ла-Роша и Берара, что удельная теплота газов зависит от давления; и то обстоятельство, что новая теория приводила к иному результату, вызывало недоверие к ней и было, между прочим, использовано фон-Гольцманом в борьбе против нее.

Но несколько лет спустя были впервые опубликованы прекрасные исследования Реньо об удельной теплоте газов *; в этих исследованиях

* «Comptes rendus», т. XXXVI, 1853, позже полностью опубликовано в т. II его «Relation des experiences».

было подвергнуто специальной проверке и влияние давления и температуры на удельную теплоту. Реньо исследовал атмосферный воздух при давлениях между 1 и 12 *am* и водород при давлениях между 1 и 9 *am*, но не нашел никаких различий в удельной теплоте. Температуру он также изменял и производил свои исследования между —30 и 10°, между 0 и 100° и между 0 и 200° и нашел при этом, что удельная теплота оставалась всегда одной и той же *. Результаты его исследований можно высказать таким образом, что внутри тех границ давления и температуры, до которых достигали его наблюдения, удельная теплота постоянных газов оказывалась постоянной.

Правда, эти прямые экспериментальные исследования относились только к удельной теплоте при постоянном давлении. Но едва ли можно сомневаться в правильности этих результатов и для другой удельной теплоты, которая, согласно равенству (14), отличается от первой только на постоянную R. В соответствии с этим мы в дальнейшем будем обращаться с обеими удельными теплотами как с величинами постоянными, по меньше мере, поскольку дело касается идеальных газов.

С помощью уравнения (14) можно так преобразовать три уравнения (11), (12) и (13), выражающие первое начало механической теории теплоты для газов, что в них, вместо удельной теплоты при постоянном объеме, будет входить удельная теплота при постоянном давлении; это, быть может, будет удобнее, ибо вторая удельная теплота определяется с помощью прямых наблюдений и поэтому чаще приводится, чем первая.

Наши уравнения в этом случае будут:

$$\left.\begin{aligned} dQ &= (C_p - R)\,dT + \frac{RT}{v}\,dv, \\ dQ &= C_p\,dT - \frac{RT}{p}\,dp, \\ dQ &= \frac{C_p - R}{R}\,v\,dp + \frac{C_p}{R}\,p\,dv. \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

Наконец, можно ввести в уравнения обе удельных теплоты, но зато исключить величину R, что придаст уравнениям более симметричный вид относительно p и v, а именно:

$$\left.\begin{aligned} dQ &= C_v\,dT + (C_p - C_v)\,\frac{T}{v}\,dv, \\ dQ &= C_p\,dT + (C_v - C_p)\,\frac{T}{p}\,dp, \\ dQ &= \frac{C_v}{C_p - C_v}\,v\,dp + \frac{C_p}{C_v - C_v}\,p\,dv. \end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

* На странице 108, т. II, «Rel. d. exp.» приведены для атмосферного воздуха следующие числа, относящиеся к обычным тепловым единицам:

между —30 и + 10° 0,23771,
„ 0 „ + 100° 0,23741,
„ 0 „ + 200° 0,23751,

которые можно рассматривать как совпадающие.

В предыдущих уравнениях удельные теплоты выражены в механических единицах. Если их хотят выразить в обыкновенных тепловых единицах, то достаточно разделить прежние значения на механический эквивалент теплоты. Если, следовательно, обозначить удельные теплоты, выраженные в обыкновенных тепловых единицах, через C_v и C_p, то надо положить

$$c_v = \frac{C_v}{E}, \quad c_p = \frac{C_p}{E}. \tag{17}$$

После введения этих обозначений и разделения на E, равенство (14) переходит в

$$c_p = c_v + \frac{R}{E}. \tag{18}$$

§ 5. Зависимость между обеими удельными теплотами и применение последних для вычисления механического эквивалента теплоты

Когда система звуковых волн распространяется в каком-нибудь газе, например в атмосферном воздухе, то газ при этом попеременно сгущается и разрежается; скорость, с которой распространяется звук, зависит, как это показал уже Ньютон, от того, как при этих изменениях плотности изменяется давление. Для очень малых изменений плотности и давления выражением связи между ними является производная от давления по плотности, так что, если мы обозначим плотность, т. е. вес единицы объема, через ϱ, то производная будет $\frac{dp}{d\varrho}$. Пользуясь последней, мы получим для скорости звука, которую мы обозначим через u, следующее выражение:

$$u = \sqrt{g \frac{dp}{d\varrho}}, \tag{19}$$

где g обозначает ускорение силы тяжести.

Чтобы определить значение производной $\frac{dp}{d\varrho}$, Ньютон применил закон Мариотта, согласно которому плотность и давление друг другу пропорциональны. Итак, он положил

$$\frac{p}{\varrho} = \text{const}$$

откуда, дифференцируя, получаем:

$$\frac{\varrho\, dp - p\, d\varrho}{\varrho^2} = 0.$$

Следовательно:

$$\frac{dp}{d\varrho} = \frac{p}{\varrho}, \tag{20}$$

и уравнение (19) переходит в

$$u = \sqrt{g \frac{p}{\varrho}}. \tag{21}$$

Вычисленная с помощью этой формулы скорость звука не согласуется, однако, с опытом; после долгих и безуспешных исследований причина этого была найдена Лапласом.

Дело в том, что закон Мариотта справедлив лишь тогда, когда изменение плотности происходит при постоянной температуре. Этого нет при звуковых колебаниях; в этом случае при каждом сгущении происходит нагревание, а при каждом разрежении — охлаждение. Соответственно этому давление должно при сгущении возрастать сильнее, а при разрежении — убывать сильнее, чем это должно было бы быть по закону Мариотта. Спрашивается теперь, как при этих обстоятельствах может быть определено значение производной $\frac{dp}{d\varrho}$.

Так как сгущения и разрежения очень быстро сменяют друг друга, то в течение этого короткого времени может происходить лишь незначительный обмен теплотой между сгущенными и разреженными частями газа. Если им пренебречь, то мы будем иметь дело с таким изменением плотности, при котором соответствующая масса газа не получает теплоты извне и не отдает теплоту вовне. Таким образом, если мы хотим применить дифференциальные уравнения прошлого параграфа к этому случаю, то мы должны положить $dQ = 0$. Если мы это сделаем, например, в последнем из уравнений (16), то оно примет вид:

$$\frac{C_v}{C_p - C_v} v\,dp + \frac{C_p}{C_p - C_v} p\,dv = 0$$

или, после освобождения от общего знаменателя:

$$C_v v\,dp + C_p p\,dv = 0.$$

Так как отнесенный к единице веса объем представляет обратное значение плотности, то мы можем положить:

$$v = \frac{1}{\varrho},$$

и, следовательно,

$$dv = -\frac{d\varrho}{\varrho^2},$$

и наше уравнение переходит в

$$C_v \frac{dp}{\varrho} - C_p \frac{p\,d\varrho}{\varrho} = 0,$$

откуда получаем:

$$\frac{dp}{d\varrho} = \frac{C_p}{C_v} \frac{p}{\varrho}. \tag{22}$$

Это значение производной отличается от выведенного из закона Мариотта (20) тем, что в него входит в качестве множителя отношение обеих удельных теплот. Это отношение мы обозначим одной буквой, положив

$$k = \frac{C_p}{C_v}. \tag{23}$$

Тогда предыдущее уравнение переходит в

$$\frac{dp}{d\varrho} = k\frac{p}{\varrho}. \tag{24}$$

Вставляя эти значения производной в равенство (19), мы получим вместо (21):

$$u = \sqrt{kg\frac{p}{\varrho}}. \tag{25}$$

С помощью этого равенства можно вычислить скорость звука u, если известно k. Если, наоборот, с помощью наблюдения удалось установить скорость звука, то равенством можно воспользоваться для вычисления k; для этого равенство (25) нужно преобразовать так:

$$k = \frac{u^2\varrho}{gp}. \tag{26}$$

Для атмосферного воздуха скорость звука многократно и с большой тщательностью была определена различными физиками, результаты исследований которых очень близки к совпадению. Согласно опытам Бравэ и Мартинса * скорость звука при температуре точки замерзания воды составляет 332,4 *м*. Это значение вставим в равенство (26). Для g мы должны принять известное значение 9,809 *м*. При определении дроби $\frac{\varrho}{p}$ мы можем произвольно выбрать давление p, но для плотности ϱ должны принять то значение, которое соответствует выбранному давлению. Будем считать p равным давлению 1 *ат*. Это давление должно быть представлено в нашей формуле некоторым весом, отнесенным к некоторой площади. Так как этот вес равен весу ртутной призмы с основанием в 1 $м^2$ и высотой в 760 *мм*, с объемом, следовательно, равным 760 $дм^3$, и так как (по Реньо) удельный вес ртути при 0°, отнесенный к воде при 4°, равен 13,596, то мы получим:

$$p = 1\ ат = 760 \cdot 13{,}596 = 10\,333.$$

Наконец, ϱ мы должны считать весом 1 $м^3$ воздуха при принятом давлении в 1 *ат* и при температуре 0°; этот вес (по Реньо) равняется 1,2932 *кг*. Вставляя эти значения в равенство (26), мы получаем:

$$k = \frac{(332{,}4)^2 \cdot 1{,}2932}{9{,}809 \cdot 10\,333} = 1{,}410.$$

После того как величина k определена для атмосферного воздуха, мы можем использовать равенство (18) для того, чтобы вычислить величину E, т. е. *механический эквивалент теплоты*, как это было сделано впервые Майером. А именно, из равенства (18) следует:

$$E = \frac{R}{c_p - c_v}.$$

---

* «Ann. d. Chimie», S. III, t. 13, p. 5 и «Pogg. Ann.», Bd. 66, S. 351.

Если мы здесь вместо дроби $\frac{c_p}{c_v}$, которая есть не что иное, как $\frac{c_p}{c_v}$, опять введем букву k и, следовательно, заменим c_v через $\frac{c_p}{k}$, то получим:

$$E = \frac{kR}{(k-1)\,c_p}. \tag{27}$$

Здесь мы, вместо k, вставим вышенайденное значение 1,410, а вместо c_p — значение 0,2375 (по Реньо). При этом мы опять принимаем p_0 равным давлению 1 am, которое, согласно предыдущему, выражается числом 10 333; тогда мы под v_0 должны разуметь измеренный в куб. метрах объем 1 $кг$ воздуха при указанном выше давлении и температуре 0°, который (по Реньо) составляет 0,7733. Наконец величину a мы уже раньше приняли равной 273. Отсюда для атмосферного воздуха R определится равенством:

$$R = \frac{10\,333 \cdot 0{,}7733}{273} = 29{,}27.$$

Вставляя значения k, c_p и R в равенство (27), мы получим:

$$E = \frac{1{,}410 \cdot 29{,}27}{0{,}410 \cdot 0{,}2375} = 423{,}8.$$

Это число почти в точности совпадает с числом 423,55, найденным Джоулем в его опытах с трением воды. Нужно даже сказать, что совпадение это больше, чем можно было ожидать от степени точности данных, с которой были произведены вычисления, так что здесь некоторую роль должен был сыграть случай. Как бы там ни было, это совпадение является очевидным подтверждением правильности установленных для газов уравнений.

§ 6. Различные формулы, касающиеся удельных теплот газов

Если в равенстве (18) считать величину E известной, то этим равенством можно воспользоваться для того, чтобы по полученной с помощью наблюдения удельной теплоте при постоянном давлении вычислить удельную теплоту при постоянном объеме. Этот способ имеет большую важность, так как процесс, с помощью которого из скорости звука выводится отношение обеих удельных теплот, применим лишь к немногим газам, ибо скорость звука определена лишь для немногих газов. Для всех остальных газов равенство (18) представляет до сих пор единственное средство вычислить удельную теплоту при постоянном объеме, если известна удельная теплота при постоянном давлении.

При этом, конечно, нужно отметить, что равенство (18) строго правильно лишь для *идеальных* газов. Но и для других газов оно дает, по крайней мере, приближенные результаты. Нужно также принять во внимание то обстоятельство, что наблюдение удельной

теплоты при постоянном давлении тем труднее и соответствующее число ...м менее достойно доверия, чем менее постоянен данный газ и чем ...льше он, следовательно, отступает в своем поведении от идеальных ...зов. И поскольку от результатов вычисления нельзя требовать боль... точности, чем та, которой обладали полученные из наблюдения ...ловые данные, примененный способ вычисления можно считать ...ше удовлетворительным для нашей цели.

Мы пишем уравнение сначала в форме:

$$c_v = c_p - \frac{R}{E}. \tag{28}$$

Здесь E мы считаем равным 423,55. Величина R определяется ... помощью уравнения (4), а именно

$$R = \frac{p_0 v_0}{a},$$

...торое отнесено к точке замерзания воды. Если бы, однако, какой-...нибудь газ было неудобно наблюдать при этой температуре, как это ...вает со многими парами, то можно также, опираясь на равен... (6), написать:

$$R = \frac{pv}{T}, \tag{29}$$

...е p, v и T представляют каких-нибудь три соответствующих значения ...вления, объема и абсолютной температуры.

Эта величина R, как мы при случае уже указывали, зависит ... природы газа лишь постольку, поскольку она обратно пропор...ональна удельному весу газа. Если мы обозначим объем одной ве...вой единицы атмосферного воздуха при температуре T и давлении p ...рез v', а относящееся к атмосферному воздуху значение R через R', ... получим:

$$R' = \frac{pv'}{T}.$$

Объединяя это уравнение с предыдущим, мы можем написать:

$$R = R' \frac{v}{v'}.$$

Дробь $\frac{v}{v'}$ представляет, как легко видеть, обратное значение ...ьного веса соответствующего газа, сравненного с атмосферным ...духом. Если мы обозначим этот удельный вес через d, то по...днее равенство переходит в

$$R = \frac{R'}{d}. \tag{30}$$

Вставляя это значение R в равенство (28), мы получаем:

$$c_v = c_p - \frac{R'}{Ed}. \tag{31}$$

Обозначаемое здесь через R' отнесенное к атмосферному воздуху значение величины R было вычислено уже в § 5, где было найдено, что оно равно 29,27. Отсюда получается

$$\frac{R'}{E} = \frac{29{,}27}{423{,}55} = 0{,}0691.$$

Служащее для определения удельной теплоты при постоянном объеме уравнение принимает следующую простую форму:

$$c_v = c_p - \frac{0{,}0691}{d}. \tag{32}$$

Если мы это равенство применим сначала к атмосферному воздуху, для которого d следует положить равным единице, и для отличия снабдим относящиеся к воздуху знаки удельных теплот штрихами, то получится:

$$c_v' = c_p' - 0{,}0691. \tag{33}$$

Если мы, согласно Реньо, подставим вместо c_p' число 0,2375, то придем к результату:

$$c_v' = 0{,}2375 - 0{,}0691 = 0{,}1684. \tag{34}$$

Для других газов мы нашему уравнению дадим следующую форму:

$$c_v = \frac{c_p d - 0{,}0691}{d}, \tag{35}$$

которая, как мы увидим позже, особенно удобна при употреблении данных Реньо значений для удельных теплот при постоянном давлении.

Обозначенные через c_p и c_v удельные теплоты относятся к одной весовой единице газа; в качестве единицы их измерения здесь применяется обыкновенная тепловая единица, т. е. то количество тепла которое необходимо для нагревания одной весовой единицы воды от 0 до 1°. Можно также сказать: при определении количества теплоты потребной для нагревания газа при постоянном давлении или постоянном объеме, газ *сравнивается с водой по весу*.

Употребительней, однако, *сравнение газов с воздухом по объему* т. е. удельная теплота определяется таким образом, что сравнивают количество теплоты, нужное для нагревания газа на 1°, с количеством теплоты, потребным для такого же нагревания равного объема воздуха при той же температуре и том же давлении. Этот способ сравнения применяется для обеих удельных теплот, причем для одной из них принимается, что как рассматриваемый газ, так и атмосферный воздух нагреваются при постоянном давлении, а для другой предполагается, что нагревание происходит при постоянном объеме. Определенные таким образом удельные теплоты будем обозначать через γ_p и γ_v.

Так как мы обозначаем через v объем, который занимает одна весовая единица газа при данной температуре и данном давлении, то количество теплоты, которое потребно для нагревания на один гра

ус одной единицы объема газа при постоянном давлении, будет выражаться через $\frac{c_p}{v}$, а для атмосферного воздуха соответствующая величина будет $\frac{c_p'}{v'}$. Деля первую из этих величин на вторую, мы получаем γ_p и имеем:

$$\gamma_p = \frac{c_p}{v}\,\frac{v'}{c_p'} = \frac{c_p}{c_p'}\,\frac{v'}{v} = \frac{c_p}{c_p'}\,d. \tag{36}$$

Точно так же получается:

$$\gamma_v = \frac{c_v}{c_v'}\,d. \tag{37}$$

В первое из этих равенств мы вставляем найденное Реньо для c_p' значение 0,2375. Тогда получается;

$$\gamma_p = \frac{c_p d}{0{,}2375}. \tag{38}$$

Во втором равенстве мы, в согласии с равенством (34), вставляем вместо c_v' число 0,1684, а вместо c_v — данное в (35) выражение, так что получаем:

$$\gamma_v = \frac{c_p d - 0{,}0691}{0{,}1684}. \tag{39}$$

§ 7. Вычисление удельной теплоты при постоянном объеме

Выведенные в предыдущем параграфе формулы я использовал для того, чтобы из тех значений удельной теплоты при постоянном давлении, которые Реньо нашел с помощью своих наблюдений для большого количества газов и паров, вывести соответствующие значения удельной теплоты при постоянном объеме.

При этом я вновь вычислил один из двух рядов чисел, данных самим Реньо. Дело в том, что Реньо выразил удельную теплоту при постоянном давлении двумя различными способами и сопоставил соответствующие числа в двух рядах, над которыми он поставил заголовки «enpoids» (по весу) и «en volume» (по объему). В первом ряду содержатся значения, которые получаются, если сравнивать газы при определении потребного для их нагревания количества теплоты с водой по весу, т. е. значения величины, обозначенной выше через c_p. Числа второго ряда выведены из чисел первого просто путем их умножения на соответствующие удельные веса, т. е. в этом ряду находятся значения произведения $c_p d$.

Эти числа получались с большой легкостью из наблюденных значений c_p, но смысл их оказывался довольно запутанным. В качестве единицы количества теплоты при их вычислении была принята обычная весовая единица, в то время как объем, к которому они относятся, есть объем, который занимает одна весовая единица атмосферного воздуха, когда он находится в тех же условиях температуры и давления, что и рассматриваемый газ. Необходимость столь пространных словесных разъяснений делает эти числа неудобными для уразумения и при-

менения. Кроме того, насколько мне известно, этот способ выражать удельную теплоту газов никем до Реньо не применялся. Если газы рассматривались по отношению к их объему, то это делалось всегда так, что количество теплоты, потребное для нагревания данного объема некоторого газа, сравнивалось с количеством теплоты, которое требовалось равному объему атмосферного воздуха для такого же нагревания при тех же условиях. Это было нами коротко высказано выше, когда мы говорили о *сравнении газа с воздухом по объему*. Полученные таким путем числа отличаются своей простотой и особенно отчетливо подчеркивают закономерности, относящиеся к удельным теплотам газов.

Поэтому, я думаю, покажется вполне обоснованным, что я, на основе данных Реньо под заголовком «en volume» значений произведения $c_p d$, вычислил значения рассмотренной выше величины γ, для чего по равенству (38) потребовалось только разделить значения $c_p d$ на 0,2375.

Затем я вычислил значения величин c_v и γ_v, что, на основании равенств (35) и (39), можно было сделать очень просто, а именно — вычесть из произведения $c_p d$ число 0,0691 и полученную разность разделить в первом случае на d и во втором — на 0,1684.

Вычисленные таким образом числа я сопоставил в таблице (см. стр. 119), в которой отдельные колонны имеют объясненное ниже значение.

Колонна 1. *Названия* газов.

Колонна 2. *Химический состав*, притом выраженный в такой форме, что непосредственно усматривается уменьшение объема, получающееся при соединении. А именно, каждый раз указывается, какие объемы простых газов должны соединиться, чтобы получилось два объема газа-соединения. При этом за один объем углерода-газа был принят такой гипотетический его объем, чтобы можно было сказать: один объем углерода, соединяясь с одним объемом кислорода, дает окись углерода, а соединяясь с двумя объемами кислорода дает углекислоту. Следовательно, если, например, в таблице алкоголь обозначен C_2H_6O, то это означает: 2 объема гипотетического углерода-газа, 6 объемов водорода и 1 объем кислорода дают 2 объема алкогольного пара. При определении объема серы в газообразном состоянии был принят удельный вес, который Сент-Клер Девилль и Труст нашли для очень высоких температур, а именно 2,23. У пяти последних соединений таблицы, содержащих кремний, фосфор, мышьяк, титан и олово, для элементов указаны их химические знаки и не приняты во внимание их объемы в газообразном состоянии, потому что объем этих веществ в газообразном состоянии частью еще неизвестен, частью выказывает некоторые неправильности, до сих пор еще достаточно не разъясненные.

Колонна 3. *Плотность* газов, и именно приведенные Реньо числа.

Колонна 4. *Удельная теплота при постоянном давлении, отнесенная к воде по весу*, или, что то же самое, отнесенная к одной весовой единице газа и выраженная в обычных тепловых единицах. Это числа, которые Реньо привел под рубрикой «en poids».

Колонна 5. *Удельная теплота при постоянном давлении, отнесенная к воздуху по объему*. Для ее вычисления числа, приведенные Реньо под рубрикой «en volume», были разделены на 0,2375.

Наименование газов	Химический состав	Плотность	Уд. теплота при пост. давлении		Уд. теплота при пост. объеме	
			Сравнение по весу с водой	Сравнение по объему с воздухом	Сравнение по весу с водой	Сравнение по объему с воздухом
Атмосферный воздух . .		1,00	0,2375	1,00	0,7684	1,00
Кислород	O_2	1,1056	0,21751	1,013	0,1551	1,018
Азот	N_2	0,9713	0,24380	0,997	0,1727	0,996
Водород	H_2	0,0692	3,40900	0,993	2,411	0,990
Хлор	Cl_2	2,4502	0,12099	1,248	0,0928	1,350
Бром	Br_2	5,4772	0,05552	1,280	0,0429	1,395
Окись азота	NO	1,0384	0,2317	1,013	0,1652	1,018
Окись углерода	CO	0,9673	0,2450	0,998	0,1736	0,997
Хлористый водород . . .	HCl	1,2596	0,1852	0,982	0,1304	0,975
Углекислота	CO_2	1,5290	0,2169	1,39	0,172	1,55
Закись азота	N_2O	1,5241	0,2262	1,45	0,181	1,64
Водяной пар	H_2O	0,6219	0,4805	1,26	0,370	1,36
Двуокись серы	SO_2	2,6113	0,1544	1,44	0,123	1,62
Сероводород	H_2S	1,1747	0,2432	1,20	0,184	1,29
Сероуглерод	CS_2	2,6258	0,1569	1,74	0,131	2,04
Болотный газ	CH_4	0,5527	0,5229	1,38	0,468	1,54
Хлороформ	$CHCl_3$	4,1244	0,1567	2,72	0,140	3,43
Масляный газ	C_2H_4	0,9672	0,4040	1,75	0,359	2,06
Аммиак	NH_3	0,5894	0,5084	1,26	0,391	1,37
Бензин	C_6H_6	2,6942	0,3754	4,26	0,350	5,60
Терпентинное масло . .	$C_{10}H_{16}$	4,6978	0,5061	10,01	0,491	13,71
Древесный спирт	CH_4O	1,1055	0,4580	2,13	0,395	2,60
Алкоголь	C_2H_6O	1,5890	0,4534	3,03	0,410	3,87
Эфир	$C_4H_{10}O$	2,5573	0,4797	5,16	0,453	6,87
Серный этил	$C_4H_{10}S$	3,1101	0,4008	5,25	0,379	6,99
Хлорэтил	C_2H_5Cl	2,2269	0,2738	2,57	0,243	3,21
Бромэтил	C_2H_5Br	3,7058	0,1896	2,96	0,171	3,76
Голландская жидкость . .	$C_2H_4Cl_2$	3,4174	0,2293	3,30	0,209	4,24
Ацетон	C_3H_6O	2,0036	0,4115	3,48	0,378	4,50
Уксусный эфир	$C_4H_8O_2$	3,0400	0,4008	5,13	0,378	6,82
Хлористый кремний . . .	$SiCl_3$	5,8833	0,1322	3,27	0,120	4,21
Хлористый фосфор . . .	PCl_3	4,7464	0,1347	2,69	0,120	3,39
Хлористый мышьяк . . .	$AsCl_3$	6,2667	0,1122	2,96	0,101	3,77
Хлорный титан	$TiCl_4$	6,6402	0,1290	3,61	0,119	4,67
Хлорное олово	$SnCl_4$	8,9654	0,0939	3,54	0,086	4,59

Колонна 6. *Удельная теплота при постоянном объеме, отнесенная к воде по весу*, вычисленная на основании равенства (35).

Колонна 7. *Удельная теплота при постоянном объеме, отнесенная к воздуху по объему*, вычисленная на основании равенства (39).

§ 8. Интегрирование уравнений, выражающих первое начало для газов

Установленные в § 3 и 4 диференциальные уравнения, которые в различных формах выражают первое начало механической теории теплоты для газов, не могут быть, как это легко видеть на каждом из них в отдельности, непосредственно интегрированы. Поэтому с ними нужно обращаться так, как было объяснено в § 3 Введения.

Интеграция может быть осуществлена, когда входящие в соответствующее уравнение переменные подчинены условию, которым определяется путь изменения. Этот способ мы применим здесь лишь к двум примерам; результаты, которые мы получим, будут иметь значение для дальнейших исследований.

1. Пусть газ изменяет свой объем при *постоянном давлении*; определим нужное для этого количество теплоты.

В этом случае выбираем из наших уравнений такое, которое содержит p и v в качестве независимых переменных, например последнее из уравнений (15), а именно:

$$dQ = \frac{C_p - R}{R} v\,dp + \frac{C_p}{R} p\,dv.$$

Так как давление p должно быть постоянным, то мы полагаем $p = p_1$ и $dp = 0$, вследствие чего уравнение переходит в

$$dQ = \frac{C_p}{R} p_1 dv.$$

Если мы обозначим начальное значение v через v_1, то интегрирование этого уравнения дает:

$$Q = \frac{C_p}{R} p_1 (v - v_1). \tag{40}$$

2. Пусть газ изменяет свой объем при *постоянной температуре* определим необходимое для этого количества теплоты.

Для этого случая выбираем уравнение, которое в качестве независимых переменных содержит T и v, например уравнение (11):

$$dQ = C_v dT + \frac{RT}{v} dv.$$

Так как T должно быть постоянным, то полагаем $T = T_1$ и $dT = 0$, вследствие чего получается:

$$dQ = RT_1 \frac{dv}{v}.$$

Интегрируя это уравнение, находим:

$$Q = RT_1 \lg \frac{v_1}{v} . \qquad (41)$$

Знак lg обозначает в этом уравнении натуральный логарифм. Результат наш, прежде всего, приводит к предложению:

Если газ, не испытывая температурных изменений, так изменяет свой объем, что следующие друг за другом значения объема составляют геометрический ряд, то значения поглощенных или отданных при этом количеств теплоты образуют ряд арифметический.

Если, далее, положить R равным дроби $\frac{p_1 v_1}{T_1}$, то получим:

$$Q = p_1 v_1 \lg \frac{v}{v_1} . \qquad (42)$$

Если при истолковании этого уравнения считать, что оно относится не к одной весовой единице газа, но к такому его количеству, которое при давлении p_1 занимает данный объем v_1, а затем изменяет этот объем до v при постоянной температуре, то в наше уравнение не будет входить ничего, что бы имело отношение к природе рассматриваемого газа. Таким образом поглощенное количество теплоты *не зависит от природы газа*. Она не зависит также и от температуры, но только от давления, будучи *пропорционально начальному давлению*.

Другое применение установленных в § 3 и 4 уравнений заключается в том, что делается известное допущение относительно теплоты, которая должна быть сообщена газу во время изменения его состояния, а затем исследуется, каков будет ход изменения состояния при этих обстоятельствах.

Простейшее, и в то же время важнейшее, допущение этого рода заключается в том, что *во время изменения газу теплота не сообщается и от него теплота не отнимается*. Можно себе это представить так, что газ заключен в непроницаемую для теплоты оболочку, или же, что изменение происходит так быстро, что за это короткое время не может притечь или утечь значительное количество теплоты.

В соответствии с этим допущением мы должны положить $dQ = 0$, что мы и сделаем в трех уравнениях (16).

Первое из этих уравнений будет иметь тогда вид:

$$C_v dT + (C_p - C_v) \frac{T}{v} dv = 0.$$

Это уравнение мы разделим на T и C_v. Дробь же $\frac{C_p}{C_v}$ мы обозначим, как и выше, через k. Наше уравнение перейдет в

$$\frac{dT}{T} + (k-1) \frac{dv}{v} = 0.$$

Отсюда, интегрируя, получаем:

$$\lg T + (k-1)\lg v = \text{const}$$

или

$$Tv^{k-1} = \text{const}.$$

Если мы обозначим начальные значения T и v через T_1 и v_1 и, затем, исключим произвольную постоянную, то получим:

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^{k-1}. \tag{43}$$

Если это равенство применить, например, к атмосферному воздуху и положить при этом $k = 1{,}410$, то можно легко вычислить изменение температуры, соответствующее какому-нибудь изменению объема. Если, например, предположить, что взято некоторое количество воздуха при температуре точки замерзания и любом давлении и помещено в непроницаемую для теплоты оболочку или быстро сжато до половины своего первоначального объема, то надо положить $T_1 = 273$ и $\frac{v_1}{v} = 2$. Мы получим:

$$\frac{T}{273} = 2^{0{,}410} = 1{,}329,$$

откуда следует, что

$$T = 273 \cdot 1{,}329 = 363,$$

или, если t обозначает температуру, отсчитываемую от точки замерзания:

$$t = T - 273 = 90°.$$

Если провести те же вычисления для сжатия до $\frac{1}{4}$ или $\frac{1}{10}$ первоначального объема, то получатся результаты, которые, совместно с полученными раньше, сопоставлены в следующей маленькой таблице:

$\frac{v}{v_1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{10}$
$\frac{T}{273}$	1,2329	1,765	2,570
T	363	482	702
t	90°	209°	429°

Если во *втором* из уравнений (16) положить $dQ = 0$, то будем иметь:

$$C_p\,dT + (C_v - C_p)\frac{T}{p}\,dp = 0.$$

Это уравнение имеет ту же форму, что и рассмотренное раньше, с той только разницей, что место v заняло p, а величины C_v и C_p обменялись местами. В соответствии с этим мы должны получить

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{1}{k}-1},$$

откуда следует:

$$\left(\frac{T}{T_1}\right)^{k} = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{k-1}. \tag{44}$$

Наконец, *последнее* из уравнений (16) переходит, если положить $dQ = 0$, в примененное уже в § 5 уравнение

$$\frac{C_v}{C_p - C_v} v\,dp + \frac{C_p}{C_p - C_v} p\,dv = 0,$$

которое можно преобразовать в

$$\frac{dp}{p} + k\frac{dv}{v} = 0.$$

Интегрирование дает:

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^k. \tag{45}$$

§ 9. Определение внешней работы при изменении объема газа

Величиной, которая заслуживает специального внимания при расширении газа, является совершаемая при этом *внешняя работа*, элемент которой определяется уравнением (6) предыдущей главы, а именно:

$$dW = p\,dv.$$

Эту работу можно представить в весьма наглядной форме графически. Введем для этого прямоугольную систему координат, абсциссы которой обозначают объем v, а ординаты — давление p. Если мы теперь себе представим, что p выражено через некоторую функцию от v

$$p = f(v),$$

то это уравнение будет уравнением кривой, ординаты которой дают значения p, соответствующие различным значениям v. Кривую эту мы коротко назовем *кривой давления*. Пусть rs на рис. 3 есть эта кривая, так что если oe обозначает занимаемый газом в определенный момент объем v, то восставленная из e ордината ef представляет одновременно имеющее место давление p. Если, далее, бесконечно малый отрезок eg обозначает элемент объема dv и мы опять восставим из g ординату gh, то получится бесконечно малая трапеция $efhg$, площадь которой даст совершенную при бесконечно малом расширении внешнюю работу и отличается от произведения $p\,dv$ только на бесконечно малую второго порядка, которой можно пренебречь. То же самое справедливо и относительно любого другого бесконечно малого расширения. Отсюда видно, что при конечном расширении от объема v_1

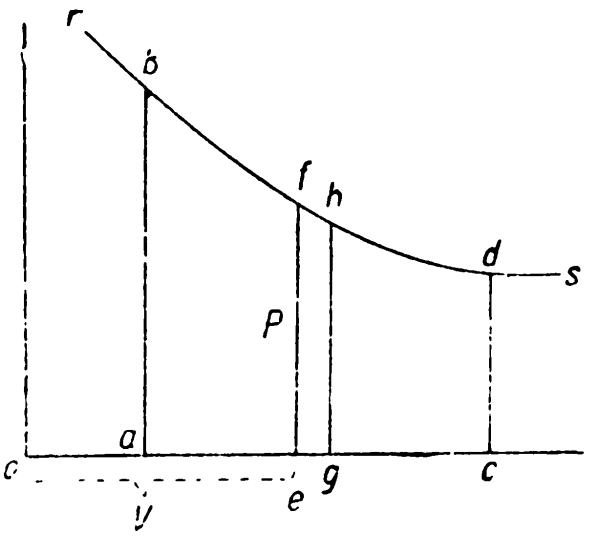


Рис. 3.

представленного абсциссой oa, до объема v_2, представленного абсциссой oc, внешняя работа, даваемая равенством

$$W = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv, \tag{46}$$

будет выражаться площадью четырехугольника $abdc$, ограниченного отрезком оси абсцисс ac, двумя ординатами ab и cd и дугой кривой bd.

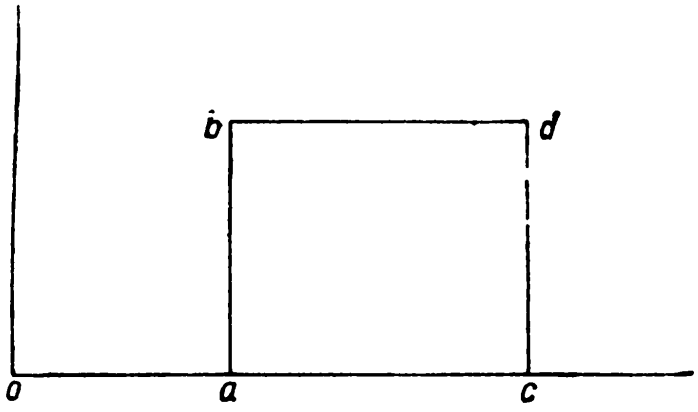


Рис. 4.

Чтобы иметь возможность действительно произвести интеграцию, указанную в предыдущем равенстве, нужно, чтобы была известна функция от v, которой определяется давление p. Под этим углом зрения мы рассмотрим примеры, которыми мы занимались выше. Мы начнем с того, что предположим *постоянным давление* p. Тогда кривая давления есть прямая, параллельная оси абсцисс, а четырехугольник $abcd$ представляет прямоугольник (рис. 4), площадь которого равна произведению отрезков ac и ab. Соответственно этому, обозначая постоянное давление через p_1, мы получаем из равенства (46):

$$W = p_1(v_2 - v_1). \tag{47}$$

Переходя ко второму случаю, допустим, *что при расширении газа температура остается постоянной*. Тогда для зависимости между объемом и давлением имеет силу закон Мариотта, выражаемый уравнением:

$$pv = \text{const}.$$

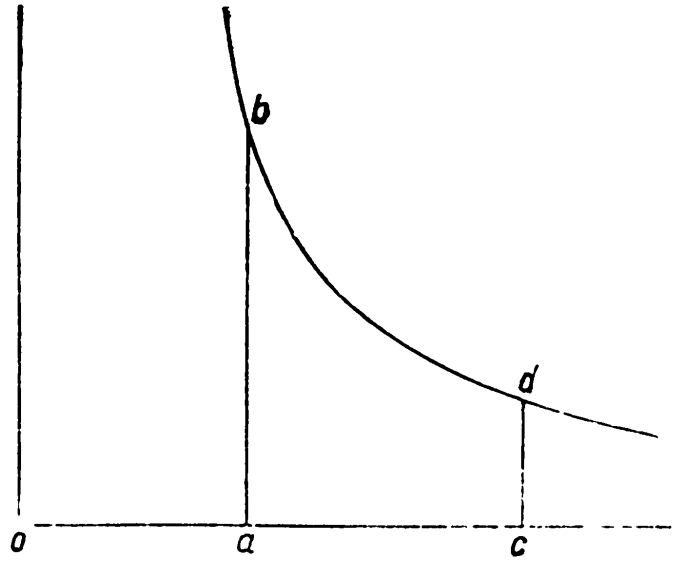


Рис. 5.

Это уравнение показывает, что кривая давления в этом случае есть равносторонняя гипербола (рис. 5), асимптотами которой являются оси координат. Кривую давления, отвечающую специальному условию *постоянства температуры*, называют *изотермической кривой*.

Для того чтобы произвести интегрирование, мы, пользуясь предыдущим уравнением (в котором мы вместо постоянной подставим произведение p_1v_1), выразим p через $\frac{p_1v_1}{v}$ и тогда получим из уравнения (46):

$$W = p_1v_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = p_1v_1 \lg \frac{v_2}{v_1}. \tag{48}$$

Мы видим, что это значение W совпадает с значением Q в уравнении (42), что имеет свое основание в том, что газ, расширяясь при постоянной температуре, поглощает лишь столько теплоты, сколько требуется для совершения внешней работы.

Уравнение (48) было применено Джоулем в его опытах по определению механического эквивалента теплоты. Он накачивал в твердый сосуд атмосферный воздух вплоть до его десятикратного или двадцатикратного уплотнения. При этом насос и сосуд находились в воде, так что теплота, получавшаяся при накачивании, могла быть измерена в воде. Примененный при этом аппарат изображен на рис. 6, на котором R представляет сосуд, а C — насос. Сосуд G служил, как это легко видеть, для высушивания воздуха, а снабженный спиральной трубкой сосуд W должен был сообщать воздуху, перед его вступлением в насос, точно известную температуру. Из измеренного в калориметре количества теплоты Джоуль вычитал ту часть его, которая производилась трением насоса и которую он определял, заставляя насос работать столько же времени и при том же среднем давлении, но без доступа внешнего воздуха и наблюдая получающуюся при этом теплоту. Остаток, получаемый после вычитания последней, он рассматривал как теплоту, получаемую вследствие сжатия воздуха. Эту теплоту он сравнивал с затраченной на сжатие работой, вычисленной в согласии с уравнением (48). Отсюда в качестве среднего значения двух рядов наблюдений было получено для механического эквивалента теплоты 444 *кг*.

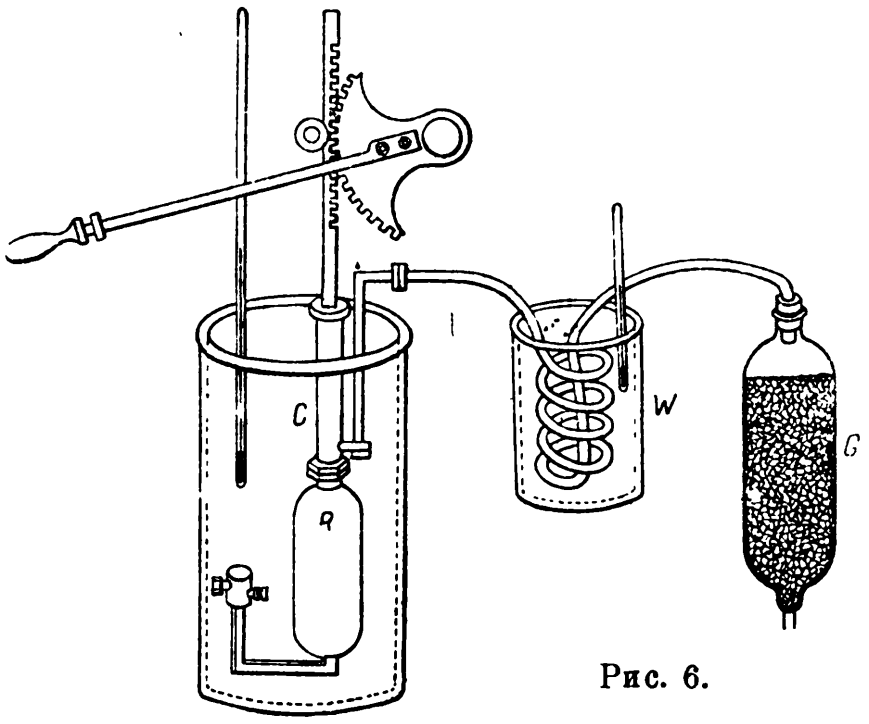


Рис. 6.

Правда, это значение не вполне совпадает с числом 424, полученным при опытах с трением воды; причина этого должна заключаться в существовании большего количества источников ошибок при произведенных с воздухом опытов. Однако опыты эти производились в то время, когда закон, гласящий, что работа, потребная для создания определенного количества тепла при всех обстоятельствах, одна и та же, не был еще установлен, и совпадение различными путями найденных значений было достаточно велико, чтобы способствовать подтверждению этого закона.

В качестве третьего допущения при определении работы мы примем, что *газ изменяет свой объем в непроницаемой для теплоты оболочке*, или, что то же самое, *что изменение объема происходит так быстро, что за это время не может произойти заметного отлива или прилива теплоты*.

В этом случае зависимость между давлением и объемом будет выражаться уравнением (45):

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^k.$$

Соответствующая этому уравнению кривая давления (рис. 7) спускается круче, чем изображенная на рис. 5. Тот специальный вид кривых давления, которые отображают *расширение в* непроницаемой для теплоты оболочке, Ранкин назвал *адиабатическими* кривыми. Наоборот, Гиббс («Trans. of the Connecticut Acad.», Vol. II, p. 309) предложил назвать эти кривые изэнтропическими, потому что *энтропия*, о которой ниже еще будет речь, остается при такого рода расширении постоянной. К этому способу наименования присоединяюсь и я, ибо весьма целесообразно и, кроме того, общепринято называть подобные кривые в соответствии с теми величинами, которые в рассматриваемом явлении остаются постоянными.

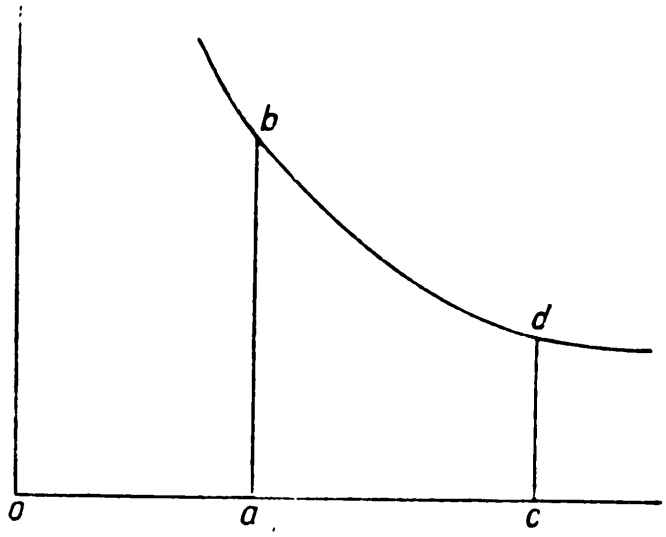


Рис. 7.

Чтобы выполнить в этом случае интеграцию, мы положим, согласно предыдущему уравнению:

$$p = p_1 v_1^k \frac{1}{v^k},$$

вследствие чего уравнение (46) переходит в

$$W = p_1 v_1^k \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^k} = \frac{p_1 v_1^k}{k-1}\left(\frac{1}{v_1^{k-1}} - \frac{1}{v_1^{k-1}}\right),$$

которое можно написать и так:

$$W = \frac{p_1 v_1}{k-1}\left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}\right]. \qquad (49)$$

ГЛАВА III.

ВТОРОЕ НАЧАЛО МЕХАНИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ТЕПЛА

§ 1. Рассмотрение одного кругового процесса особого рода

Чтобы иметь возможность вывести и доказать второе начало механической теории теплоты, мы будем исходить из рассмотрения одного кругового процесса особого рода, который мы проследим в отдельных его частях и представим вышеуказанным способом графически.

Для достижения этой последней цели мы допустим, что состояние изменяющегося тела определяется его объемом v и его давлением p. Мы введем, как и выше, прямоугольную систему координат на плоскости, абсциссы которой будут обозначать объемы, а ординаты — давления. Тогда каждая точка плоскости соответствует определенному состоянию тела, и именно тому, при котором его объем и давление имеют те же значения, что и абсцисса и ордината точки. Далее, каждое изменение тела изображается линией, начальная и конечная точка которой определяют начальное и конечное состояние и форма которой показывает, каким образом изменяется давление в зависимости от изменения объема.

Пусть начальное состояние тела, от которого начинается круговой процесс, будет представлено точкой a (рис. 8). Абсцисса $oe = v_1$ обозначает начальный объем, а ордината $ea = p_1$ — начальное давление. Одновременно этими двумя величинами определяется и начальная температура, которую мы назовем T_1.

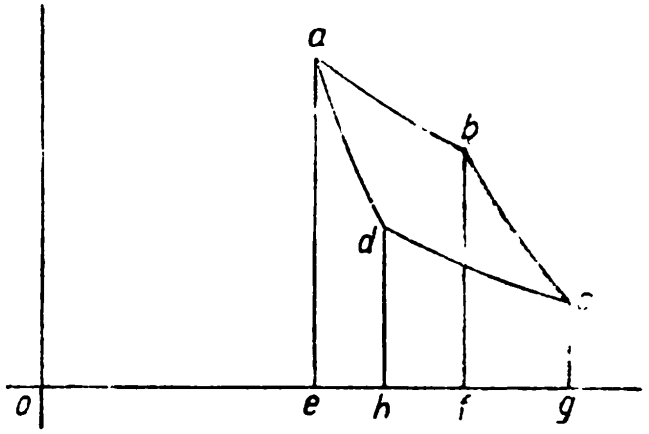


Рис. 8.

Заставим сначала тело расширяться, сохраняя постоянной его температуру T_1. Но так как тело при расширении и отсутствии притока теплоты извне должно было бы охлаждаться, то мы предположим, что оно приведено в соприкосновение с другим телом K_1, играющим роль резервуара тепла. Мы допустим, что это второе тело обладает температурой T_1 и не меняет ее заметно в течение процесса. От этого тела наше изменяющееся тело должно во время расширения получить столько тепла, сколько нужно для сохранения им постоянной температуры T_1.

Кривая, которая представляет при таком расширении давление, является частью *изотермической* кривой. Чтобы иметь возможность при графическом изображении приписать этой и другим кривым определенную форму, мы, хотя и не ограничиваемся рассмотрением только одного какого-нибудь определенного тела, все же будем чертить нашу фигуру так, как если бы имели дело с идеальным газом. Но в этом случае, как было указано выше, изотермическая кривая представляет равнобочную гиперболу, и если расширение происходит от объема $oe = v_1$ до объема $of = V_1$, то мы получаем дугу ab этой равнобочной гиперболы.

После того как объем V_1 достигнут, то мы мысленно удаляем тело K_1 и предоставляем изменяющемуся телу продолжать свое расширение, на этот раз уже не сообщая ему более теплоты. Тогда его температура падает, и мы в качестве кривой давления получаем *изэнтропическую* кривую, которая спускается круче, чем изотермическая кривая. Пусть это расширение продолжается до достижения объема $og = V_2$, причем мы получаем дугу кривой bc. Назовем достигнутую нами более низкую температуру T_2.

Начиная с этого момента, подвергнем опять тело сжатию, дабы вновь привести его к первоначальному объему. Пусть сначала сжатие происходит при постоянной температуре T_2, для чего мы представим себе, что изменяющееся тело приведено в соприкосновение с телом K_2, служащим резервуаром тепла и имеющим температуру T_2. Этому второму телу наше изменяющееся тело отдает во время сжатия столько тепла, сколько необходимо для поддержания постоянной его температуры T_2. Соответствующая этому сжатию кривая давления является опять изотермической кривой, — в частности для идеального газа некоторой другой равносторонней гиперболой, дугу которой *ed* мы получаем при уменьшении объема до $oh = v_2$.

Пусть, наконец, последующее сжатие, которое приводит изменяющееся тело к его первоначальному объему, происходит без тела K_1, так что температура поднимается, а давление растет по изэнтропической кривой. Мы предположим, что объем $oh = v_2$, до которого произошло первое сжатие, выбран так, что дальнейшее сжатие от этого объема до объема $oe = v_1$ как раз достаточно для того, чтобы вновь повысить температуру с T_2 до T_1. Но если одновременно достигаются первоначальный объем и первоначальная температура, то и давление должно получить свое первоначальное значение, и последняя кривая давления должна поэтому притти как раз в точку *a*. Когда, таким образом, тело вновь приходит в свое первоначальное состояние, обозначаемое точкой *a*, круговой процесс оказывается завершенным.

§ 2. Результат кругового процесса

Как при первом, так и при втором расширении изменяющегося тела в круговом процессе должно быть преодолено внешнее давление, и совершается, следовательно, внешняя работа; при сжатии, наоборот, внешняя работа тратится. Значения этой работы можно непосредственно получить из приведенного рисунка. Совершенная при расширении *ab* работа изображается четырехугольником *eabf*, а при расширении *bc* — четыреугольником *fbcg*. Работа, затраченная при сжатии *cd*, изображается четырехугольником *gcdh*, а при сжатии *da* — четырехугольником *hdae*. Последние два значения работы меньше первых двух, потому что при сжатии господствует более низкая температура, чем обусловливается и меньшее давление. Вычтя сумму этих двух значений работы из суммы первых двух, получим некоторый излишек совершенной внешней работы, который изображается четырехугольником *abcd* и который мы обозначим через W.

Этой совершенной внешней работе, в соответствии с уравнением (5a) первой главы, должно соответствовать некоторое количество затраченной теплоты, равное ей по численному значению. Но изменяющееся тело получило во время первого расширения, представленного через *ab* и происходившего в соприкосновении с телом K_1, известное количество теплоты от этого последнего, которое мы обозначим через Q_1; во время же первого сжатия, представленного *cd* и происходившего в соприкосновении с телом K_2, изменяющееся тело отдало телу K_2 известное количество теплоты, которое назовем Q_2. Во время второго рас-

ширения bc и второго сжатия da изменяющееся тело не получало и не отдавало теплоты. Но так как в течение всего кругового процесса на совершение работы было затрачено известное количество теплоты Q, то количество теплоты Q_1, полученное изменяющимся телом, должно было быть больше, чем количество теплоты Q_2, им отданное. Таким образом разность $Q_1 - Q_2$ должна быть равна Q.

Соответственно этому мы можем написать:

$$Q_1 = Q_2 + Q. \qquad (1)$$

Итак, в том количестве теплоты, которое изменяющееся тело получило от тела K_1, мы различаем две части, из которых одна, Q, превратилась в работу, в то время как другая, Q_2, была передана телу K_2 в форме тепла. Так как во всех прочих отношениях к концу кругового процесса вновь устанавливается начальное состояние и, следовательно, каждое изменение, которое произошло в какой-нибудь части кругового процесса, уничтожается в другой его части противоположным изменением, то мы можем окончательно выразить результат кругового процесса следующим образом:

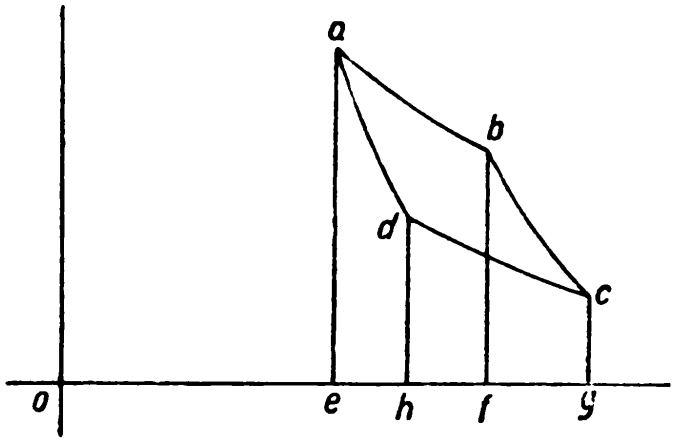


Рис. 9.

Полученное из тела K_1 количество теплоты разделилось на две части, из которых одна, Q, превратилась в работу, а другая, Q_2, перешла от тела K_1 к более холодному телу K_2.

Весь круговой процесс, только что описанный, мы можем заставить совершиться и противоположным образом. Исходя опять из начального состояния, изображаемого точкой a, при котором изменяющееся тело обладает объемом v_1 и температурой T_1, мы представляем себе, что оно сначала расширяется до объема v_2 без притока тепла извне, описывая таким образом кривую ad, причем его температура падает с T_1 до T_2; что затем оно расширяется, в соприкосновении с телом K_2 и, следовательно, при постоянной температуре T_2 от v_2 до V_2, описывая кривую dc, причем оно получает теплоту от тела K_2; что, далее, оно сжимается от V_2 до V_1 без потери тепла, описывая кривую cb, причем его температура повышается с T_2 до T_1; что, наконец, оно, в соприкосновении с телом K_1, при постоянной температуре T_1 и отливе теплоты к K_1, сжимается от объема V_1 до начального объема v_1, описывая кривую ba.

При этом обратном процессе значения работы, представленные четырехугольниками $eadh$ и $hdcg$, представляют совершенную, или положительную работу, а значения, представленные четырехугольниками $gcbf$ и $fbae$, затраченную, или отрицательную работу. Затраченная работа в этом случае больше, чем совершенная, и, следовательно, разность, изображенная четырехугольником $abcd$, является в этом случае *затраченной* работой.

Далее, изменяющееся тело получило от тела K_2 количество теплоты Q_2 и передало телу K_1 количество теплоты

$$Q_1 = Q_2 + Q.$$

Из двух частей, из которых состоит Q_1, одна, Q, отвечает затраченной работе и получилась из нее, в то время как другая, Q_2, перешла от тела K_2 к телу K_1. Таким образом мы можем следующими словами выразить результат обратного кругового процесса:

Количество теплоты Q получилось из работы и перешло к телу K_1, а количество теплоты Q_2 перешло от более холодного тела K_2 к более теплому телу K_1.

§ 3. Круговой процесс тела, состоящего из жидкости и пара

При обсуждении кругового процесса в предыдущих параграфах мы не принимали никаких ограничивающих допущений относительно природы изменяющегося тела. Однако, давая графическое изображение процесса, мы провели его так, как если бы имели дело с идеальным газом. Поэтому будет быть может целесообразно рассмотреть круговой процесс еще раз для какого-нибудь тела другого рода, чтобы выяснить, как может изменяться его внешнее оформление в зависимости от природы тела. И мы выберем для нашего исследования такое тело, которое не во всех своих частях находится в одном и том же агрегатном состоянии, но является частью жидким, частью же газообразным при максимуме плотности.

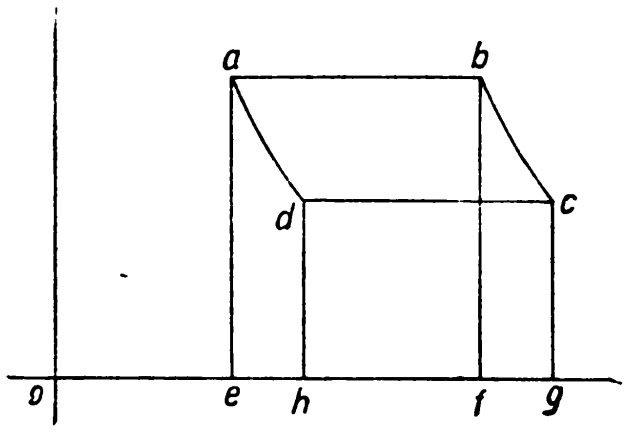


Рис. 10.

Пусть в сосуде, способном расширяться, находится некоторая жидкость, которая, однако, заполняет лишь часть данного объема, предоставляя остальную часть пару, имеющему плотность, являющейся максимальной при данной температуре T_1. Пусть общий объем, занимаемый жидкостью и паром, будет представлен на рис. 10 абсциссой oe, а давление пара — ординатой ea. Предположим, что сосуд, уступая давлению, начинает расширяться, причем и жидкость и пар приводятся в соприкосновение с некоторым телом K_1 постоянной температуры T_1. С увеличением объема испаряется все больше жидкости, но затрачиваемая при этом теплота непрерывно восполняется из тела K_1, так что температура, а вместе с ней и давление пара остаются без изменения. Таким образом относящаяся к этому расширению изотермическая кривая является прямой, параллельной оси абсцисс. Если весь объем возрос этим путем от oc до of, то при этом была совершена внешняя работа, представленная прямоугольником $eabf$. Уберем теперь тело K_1 и предоставим сосуду расширяться дальше, не допуская при этом ни прилива, ни отлива теплоты. Тогда имеющийся налицо пар будет расширяться, наряду с этим будет образовываться новый пар, и в результате температура упадет, а с ней вместе уменьшится и давление

Так будем продолжать до тех пор, пока температура не перейдет от T_1 к T_2, при которой будет достигнут объем og. Если уменьшение давления, получающееся при этом расширении, будет представлено кривой bc, являющейся изэнтропической кривой, то произведенная при этом внешняя работа будет равна $fbcg$.

Теперь сожмем сосуд, чтобы вновь привести жидкость совместно с паром к их первоначальному объему. Пусть при этом сжатие происходит частью в соприкосновении с телом K_2 температуры T_2, к которому тогда перейдет вся образующаяся при конденсации пара теплота, так что температура остается постоянной, равной T_2, частью же в отсутствии этого тела, так что температура повышается. При этом нужно устроить так, чтобы первое сжатие продолжалось лишь настолько (до oh), чтобы оставшегося объема he хватило как раз для повышения температуры с T_2 до T_1. При первом уменьшении объема давление остается неизменным, равным gc, и затрачиваемая при этом работа равняется прямоугольнику $gcdh$. Во время второго уменьшения объема давление увеличивается и может быть представлено изэнтропической кривой da, которая должна окончиться как раз в точке a, так как начальной температуре T_1 должно соответствовать опять начальное значение давления ea. Затраченная в последний раз внешняя работа равна $hdae$.

В конце операции жидкость и пар вновь оказываются в их начальном состоянии, и круговой процесс, таким образом, завершается. Избыток положительной внешней работы над отрицательной, т. е. вся полученная в время кругового процесса внешняя работа W изображается четырехугольником $abcd$. Этой работе должна соответствовать затрата равного ей количества теплоты Q. Поэтому, если мы опять обозначим сообщенную во время расширения теплоту через Q_1, а отнятую во время сжатия теплоту через Q_2, то Q_1 должно равняться $Q_2 + Q$, и конечный результат кругового процесса будет состоять и здесь в том, что количество теплоты Q превратится в работу, а количество теплоты Q_2 перейдет от более теплого тела K_1 к более холодному телу K_2.

Этот круговой процесс тоже может быть обращен, причем количество теплоты Q получится из работы и будет отдано телу K_1, а количество теплоты Q_2 перейдет от более холодного тела K_2 к более теплому телу K_1.

Точно так же и с другими изменяющимися телами можно провести круговые процессы этого рода, изображаемые графически двумя изотермическими и двумя изэнтропическими кривыми. При этом, правда, форма кривых будет зависеть от природы изменяющегося тела, но результат процесса всегда будет состоять в том, что некоторое количество теплоты превратится в работу или получится из работы, а некоторое другое количество теплоты перейдет от более теплого тела к более холодному, или наоборот.

Теперь можно поставить вопрос, *существует ли между тем количеством теплоты, которое превращается в работу (или из нее получается), и тем количеством теплоты, которое переходит от более теплого тела к более холодному (или наоборот), зависимость, имеющая общий характер, или же эта зависимость изменяется сообразно природе тела, участвующего в явлении.*

§ 4. Взгляды Карно на совершаемую в круговом процессе работу

С. Карно первый обратил внимание на то, что при получении механической работы теплота переходит от более теплого тела к более холодному и что, наоборот, с помощью затраты механической работы можно перенести теплоту от более холодного тела к более теплому. Карно придумал также описанный выше простой круговой процесс (этот процесс затем был впервые представлен графически Клапейроном). С. Карно составил себе своеобразные взгляды относительно причинной связи всех этих явлений *.

В его время имело еще всеобщее распространение то рассмотренное уже выше воззрение, согласно которому теплота представляет особое вещество, которое может находиться в любом теле в большем или меньшем количестве, чем и обусловливаются различия в температуре. В соответствии с этим воззрением господствовало мнение, что, правда, распределение теплоты может изменяться, когда она переходит от одного тела к другому; что, далее, теплота может пребывать в различных состояниях, обозначаемых словами «скрытая» и «свободная»; но что количество всей имеющейся на лицо теплоты не может ни увеличиваться, ни уменьшаться, так как вещество не может быть ни вновь создано, ни уничтожено.

Этого мнения держался и Карно, и ему казалось поэтому само собой понятным, что количества теплоты, которые во время кругового процесса тело отдает окружающим телам и получает извне, должны быть друг другу равны и взаимно уничтожаться. Он высказывает это вполне определенно на стр. 37 своей книги, где он говорит: «Nous supposerons... que les quantités de chaleur absorbées et dégagées dans ces diverses transformations sont exactement compensées. Ce fait n'a jamais été révoqué en doute; il a été d'abord admis sans reflexion et vérifié ensuite dans beaucoup de cas par les expériences du calorimètre. Le nier, ce serait renverser toute la théorie de la chaleur, à laquelle il sert de base» **.

Так как в соответствии с этим количество имеющейся налицо теплоты должно было после кругового процесса быть тем же, что и до него, и так как все же в результате получался некоторый выигрыш в работе, то Карно попытался объяснить происхожение последней из перехода теплоты от более высокой температуры к более низкой. Он сравнил это нисходящее движение теплоты, которое особенно бьет в глаза в случае паровой машины, где огонь отдает теплоту паровому котлу, а вода конденсатора, наоборот, получает теплоту, с паденим воды с более высокого места в более низкое, чем может быть приведена в движение какая-нибудь машина, и, следовательно, произведена работа. В соответствии с этим он, употребив сначала на стр. 28 своей

* «Reflexions sur la puissance motrice du feu», Paris, 1824.

** «Мы предположим..., что количества теплоты, поглощенные и выделенные в этих различных превращениях, полностью компенсируются. Этот факт никогда не вызывал сомнений. Вначале он был принят без размышлений, а затем проверен во многих случаях с помощью опытов с калориметром. Отрицать его означало бы опрокинуть всю теорию теплоты, которой он служит основанием».

книги выражение «la chute d'eau» (падение воды), аналогичным образом пользуется для перехода теплоты от более высокой к более низкой температуре выражением «la chute du calorique» (падение теплоты).

Исходя из этих соображений, он установил положение, согласно которому величина совершенной работы должна находиться в определенном, имеющем всеобщий характер, отношении к происходящему одновременно переходу теплоты, т. е. к количеству переходящей теплоты и температуре тел, между которыми она переходит,—отношении, которое не зависит от природы того вещества, при помощи которого совершается работа и осуществляется переход теплоты. Его доказательство необходимости такого вполне определенного отношения опирается на тот принцип, что *невозможно создать движущую силу из ничего*, или, другими словами, что *perpetuum mobile невозможно*.

Этот способ рассмотрения, однако, не совпадает с нашими нынешними воззрениями, так как мы принимаем, что при получении работы затрачивается соответствующее количество теплоты и что, следовательно, отданное во время кругового процесса окружающим телами количество теплоты меньше, чем количество теплоты, извне полученное. Но если при получении работы затрачивается теплота, то все же, конечно, не может быть и речи о том, что работа произошла из ничего, независимо от того, происходит ли наряду с затратой теплоты еще одновременно и переход другого количества теплоты от более теплого тела к более холодному или нет. В соответствии с этим потребовало изменения не только предложение, высказанное Карно, но пришлось также поискать для доказательства другого основания, чем то, на котором Карно построил свое доказательство.

§ 5. Новый принцип, относящийся к теплоте

Различные соображения, касающиеся природы и поведения теплоты, привели меня к убеждению, что проявляющееся при теплопроводности и обыкновенном излучении тепла стремление теплоты переходить от более теплых тел к более холодным, выравнивая таким образом существующие разницы температур, связано так тесно с самой ее сущностью, что оно должно иметь силу при всех обстоятельствах. Поэтому я выдвинул в качестве принципа следующее предложение:

Теплота не может переходить сама собой от более холодного тела более теплому.

Появляющиеся здесь слова «сама собой» требуют, чтобы быть вполне понятными, еще объяснения, которое дано мною в различных местах моих работ. Прежде всего, они должны выражать, что теплота никогда не может накопляться с помощью теплопроводности или излучения в более теплом теле за счет более холодного. При этом все то, что в этом отношении было известно об излучении уже раньше, должно быть распространено также и на те случаи, в которых вследствие преломления или отражения направление лучей как-нибудь изменяется и этим достигается известная концентрация последних. Далее, наш принцип

должен относиться и к таким процессам, которые составлены из многих разнообразных явлений, как, например, круговой процесс описанного выше рода. С помощью такого процесса теплота, правда, может (как мы это видели при обращении вышеприведенного кругового процесса) перейти от более холодного тела к более теплому; но наш принцип утверждает, что тогда одновременно с этим переходом теплоты от более холодного к более теплому телу должен иметь место и противоположный переход теплоты от более теплого к более холодному телу, либо должно произойти какое-нибудь другое изменение, обладающее той особенностью, что оно не может быть обращено без того, чтобы не вызвать со своей стороны, посредственно или непосредственно, такой противоположный переход теплоты. Этот одновременно происходящий противоположный переход теплоты или другое изменение, которое имеет следствием такой противоположный переход теплоты, должны рассматриваться как *компенсация* перехода теплоты от более холодного тела к более теплому. Пользуясь этим понятием, можно слова «сама собой» заменить словами «без компенсации» и высказать вышеприведенный принцип следующим образом:

Переход теплоты от более холодного тела к более теплому не может иметь места без компенсации.

Это предложение, выставленное мною в качестве принципа, встретило много возражений, и мне пришлось его неоднократно защищать, причем мне всегда удавалось доказать, что возражения проистекали от того, что явления, в которых усматривался некомпенсированный переход от более холодного тела к более теплому, неправильно понимались. Однако, если бы я остановился здесь на этих возражениях и их опровержении, то это слишком бы нарушило ход наших рассуждений. Поэтому в последующем изложении я это предложение, которое, как мне кажется, признают ныне правильным большинство физиков, буду применять в качестве основного принципа, как я это делал в моих мемуарах; в дальнейшем я предполагаю еще вернуться к спорам относительно этого принципа и рассмотреть их несколько ближе.

§ 6. Доказательство того, что отношение между превращенной в работу теплотой и теплотой, перешедшей от одного тела к другому, не зависит от природы вещества, с помощью которого процесс осуществляется

Приняв указанный выше принцип, мы можем доказать, что между количеством теплоты Q, которое в каком-нибудь круговом процессе вышеописанного типа превращается в работу (или при обратном протекании процесса работой создается), и количеством теплоты Q_2, которое переходит от более теплого тела к более холодному (или наоборот), существует отношение, не зависящее от природы изменяющегося тела, с помощью которого это превращение и этот переход осуществляются; иными словами, если мы осуществляем круговой процесс с одними и теми же резервуарами тепла K_1 и K_2, но с различными изменяющимися телами, отношение $\frac{Q}{Q_2}$ всегда остается одним и тем же.

Если мы будем представлять себе круговые процессы устроенными таким образом, что количество теплоты Q, превращающееся в работу, имеет всегда одно и то же значение, то нам останется выяснить лишь величину количества теплоты Q_2, перешедшего от одного тела к другому; предложение, которое надо доказать, будет тогда гласить:

Если при применении двух различных изменяющихся тел количества теплоты, превратившиеся в работу, оказываются равными, то равными будут и количества теплоты, перешедшие от одного тела к другому.

Если мы допустим, что имеются два тела C и C' (например рассмотренный выше газ и масса, состоящая из жидкости и пара), для которых, при одном и том же значении Q, перешедшие от одного тела к другому количества теплоты имеют различные значения, которые мы обозначим через Q_2 и Q_2' (положив Q_2' больше Q), то мы можем поступить следующим образом. Сначала мы заставим тело C проделать круговой процесс в таком направлении, что количество теплоты Q превратится в работу, а количество теплоты Q_2 перейдет из K_1 в K_2. Затем мы заставим тело C' проделать круговой процесс в обратном направлении, причем количество теплоты Q получится из работы, а количество теплоты Q_2' перейдет из K_2 в K_1.

Оба имеющих здесь место превращения из теплоты в работу и из работы в теплоту взаимно уничтожаются, ибо можно себе представить, что после того как в первом круговом процессе количество теплоты Q, полученное из тела K_1, превратилось в работу, во втором круговом процессе эта же работа затрачивается на то, чтобы создать количество теплоты Q, которое затем вновь отдается телу K_1. Также и во всем остальном к концу обеих операций все находится вновь в начальном состоянии, за исключением одного изменения, которое при этом остается. А именно, так как по сделанному допущению количество теплоты Q_2', перешедшее от K_2 в K_1, больше, чем количество теплоты Q_2, перешедшее из K_1 в K_2, то эти два перехода не уничтожают взаимно друг друга, но в результате из K_2 в K_1 переходит количество теплоты, представленное разностью $Q_2' - Q$. Мы приходим, таким образом, к результату, что произошел переход теплоты от более холодного тела к более теплому, без того чтобы произошло какое-нибудь другое изменение, могущее служить компенсацией. Но так как это противоречит основному принципу, то допущение, что Q_2' больше Q_2, должно быть неправильным.

Если бы мы сделали другое допущение, что Q_2' меньше чем Q_2, то мы могли бы себе представить, что тело C' проделало круговой процесс в первом направлении, а тело C — в направлении обратном. Тогда мы пришли бы к результату, что количество теплоты $Q_2 - Q_2'$ перешло без компенсации от более холодного тела K_2 к более теплому телу K_1, что опять-таки противоречит основному принципу.

Если, таким образом, Q_2' не может быть ни больше, ни меньше Q_2, то обе эти величины должны быть равны, чем и доказывается провозглашенное выше предложение.

Полученному таким путем результату мы дадим математическую форму, представляющую наибольшие удобства для последующего изложения. Так как дробь $\frac{Q}{Q_2}$ не зависит от природы изменяющегося тела, то она может зависеть только от температур обоих служащих в качестве резервуаров теплоты тел K_1 и K_2. То же относится, разумеется, и к сумме $1 + \frac{Q}{Q_2}$. Так как, далее, мы можем написать:

$$1 + \frac{Q}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q}{Q_2} = \frac{Q_1}{Q_2},$$

то в дальнейшем мы можем рассматривать именно эту последнюю дробь, которая представляет отношение между поглощенной и отданной теплотой. Полученный результат мы можем тогда выразить, сказав, *что дробь* $\frac{Q_1}{Q_2}$ *может зависеть только от температур* T_1 и T_2. Соответственно этому мы составляем равенство

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \Phi(T_1, T_2), \tag{2}$$

в котором $\Phi(T_1, T_2)$ должно обозначать функцию обеих температур независимую от природы изменяющегося тела.

§ 7. Определение функции $\Phi(T_1, T_2)$

То обстоятельство, что входящая в уравнение (2), функция обеих температур не зависит от природы изменяющегося тела дает нам в руки средство определить эту функцию, ибо как только форма этой функции найдена для какого-нибудь тела, она может рассматриваться как имеющая всеобщее значение.

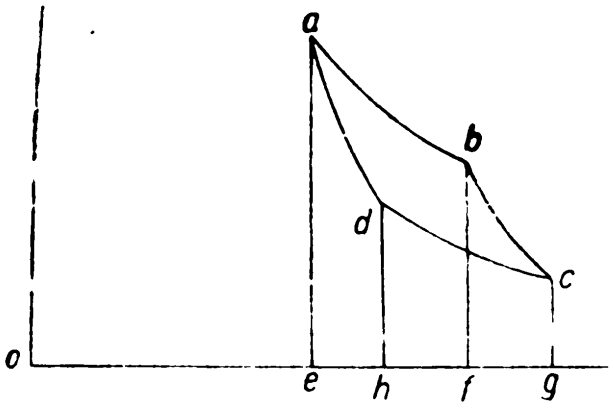


Рис. 11.

Среди различных классов тел особенно пригодными для подробного определения являются идеальные газы, ибо их законы известны с наибольшей точностью. Поэтому мы рассмотрим круговой процесс, проведенный с идеальными газами и графически изображенный на рис. 8 § 1. Чертя эту фигуру (рис. 11), мы принимали газ за изменяющееся тело. Мы вычислим и сравним между собою появляющиеся в этом круговом процессе количества теплоты Q_1 и Q_2, которые газ поглощает при расширении ab и отдает при сжатии cd.

Для этого мы должны прежде всего обратить внимание на представленные абсциссами oe, oh, of и og и обозначенные через v_1, v_2, V_1 и V_2 объемы и вывести существующую между ними зависимость.

Изображенные абсциссами *oe* и *oh* объемы v_1 и v_2 образуют границы того изменения объема, к которому относится изэнтропическая кривая *ad* и которое может быть по произволу получено как расширение или сжатие. Такое изменение объема, при котором газ не поглощает и не отдает теплоты, мы рассматривали уже в § 8 предыдущей главы и нашли там уравнение

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}.$$

Если мы в рассматриваемом теперь случае обозначим конечную температуру через T_2, а конечный объем через v_2, то получим:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}. \tag{3}$$

Совершенно также мы получим при рассмотрении изменения объема, представленного изэнтропической кривой *bc*:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}. \tag{4}$$

Из соединения обоих этих уравнений получается:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{v_1}{v_2},$$

или

$$\frac{V_1}{v_1} = \frac{V_2}{v_2}. \tag{5}$$

Обратимся теперь к представленному изотермической кривой изменению объема, которое происходит при постоянной температуре T_1 между границами v_1 и V_1. Поглощаемое или отдаваемое при таком изменении объема количество теплоты мы уже определили в § 8 предыдущей главы. В соответствии с данным там уравнением (41) мы можем в настоящем случае положить:

$$Q_1 = RT_1 \lg \frac{V_1}{v_1}. \tag{6}$$

Точно так же для изменения объема, изображаемого изотермической кривой *dc* и происходящего при температуре T_2 между границами v_2 и V_2, мы должны положить:

$$Q_2 = RT_2 \lg \frac{V_2}{v_2}. \tag{7}$$

Если мы теперь разделим первое из этих уравнений на второе и примем при этом во внимание уравнение (5), то получим искомое отношение между Q_1 и Q_2, а именно:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \tag{8}$$

Этим определяется входящая в уравнение (2) функция обеих температур, ибо мы должны положить, если хотим согласовать уравнение (2) с предыдущим уравнением,

$$\Phi(T_1, T_2) = \frac{T_1}{T_2}. \tag{9}$$

Более определенное уравнение (8), которое теперь становится на место уравнения (2), можно представить также в виде

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0. \tag{10}$$

Это уравнение мы еще несколько преобразуем с внешней стороны. До сих пор мы обращались с участвующими в круговом процессе количествами теплоты, как с абсолютными величинами, и различие между *поглощаемой* и *отдаваемой* теплотой выражали в словах. Отныне мы теплоту поглощаемую будем отличать от теплоты отдаваемой, считая одну из них положительной, а другую отрицательной величиной. Дело в том, что при вычислениях удобнее говорить всегда только о поглощаемой теплоте и рассматривать отдаваемые количества теплоты как поглощаемые отрицательные количества теплоты. Если мы в соответствии с этим скажем, что изменяющееся тело поглотило во время кругового процесса количества теплоты Q_1 и Q_2, то мы должны подразумевать под Q_2 отрицательную величину, а именно ту величину, которая до сих пор изображалась через $-Q_2$. Вследствие этого уравнение (10) переходит в

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \tag{11}$$

§ 8. Более сложные круговые процессы

До сих пор мы ограничивались лишь такими круговыми процессами, у которых поглощение положительных или отрицательных количеств теплоты происходило лишь при *двух* температурах. Подобные круговые процессы мы отныне будем кратко называть *простыми круговыми процессами*. Но мы должны рассмотреть также и такие круговые процессы, при которых поглощение положительных или отрицательных количеств теплоты происходит при более чем двух значениях температуры.

Сначала рассмотрим круговой процесс с тремя температурами поглощения; графически этот процесс изображается фигурой *abcdefa*, которая, как и предыдущие, состоит из одних изотермических и изэнтропических кривых. Эти кривые имеют форму, которую они должны были бы иметь в случае идеального газа, что, однако, несущественно. Кривая *ab* обозначает расширение при постоянной температуре T_1. *bc* — расширение без поглощения теплоты, при котором температура падает с T_1 до T_2, *cd* — расширение при постоянной температуре T_2. *de* — расширение без поглощения теплоты, при котором температура падает с T_2 до T_3, *ef* — сжатие при постоянной температуре T_3 и, наконец, *fa* — сжатие без отдачи теплоты, при котором температура

возрастает с T_3 до T_1 и с помощью которого изменяющееся тело вновь достигает своего первоначального объема. При расширениях ab и cd тело поглощает положительные количества теплоты Q_1 и Q_2, а при сжатии ef — отрицательное количество теплоты Q_3. Речь теперь идет о том, чтобы найти между этими тремя величинами некоторую зависимость.

Для этого представим себе (рис. 12) изэнтропическую кривую bc продолженной, как указано, пунктирной линией cg. Вследствие этого весь круговой процесс распадается на два простых круговых процесса $abgfa$ и $cdegc$. При первом из этих процессов тело выходит из состояния a и затем вновь возвращается к нему. Представим себе во втором процессе такое же тело, которое выходит из состояния c и затем вновь возвращается к нему. Отрицательное количество теплоты Q_3, которое поглощается при сжатии ef, мы себе представим разложенным на две части q_3 и q_3', из которых первая поглощается при сжатии gf и вторая — при сжатии eg. Тогда мы можем составить оба уравнения, относящиеся, по (11), к обоим простым круговым процессам. Для процесса $abgfa$ мы получим

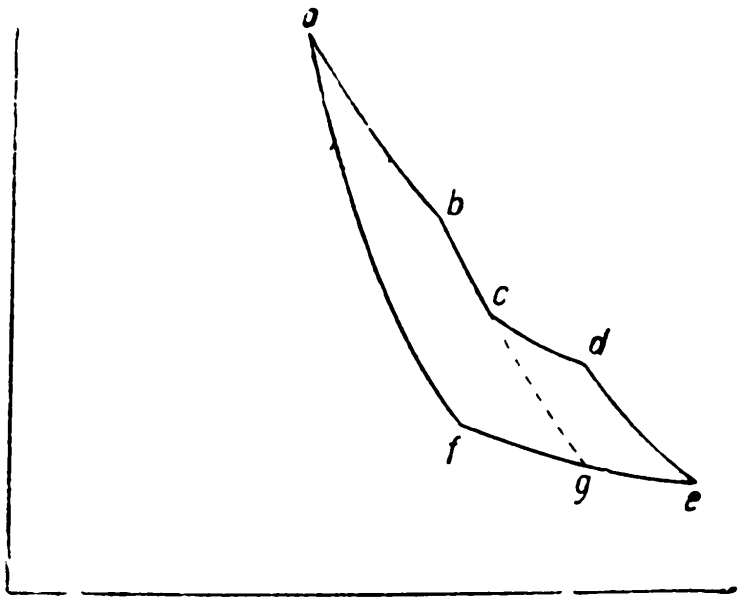


Рис. 12.

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{q_3}{T_3} = 0,$$

и для процесса $cdegc$:

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{q_3'}{T_3} = 0.$$

Складывая почленно эти уравнения, мы получим:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{q_3 + q_3'}{T_3} = 0,$$

или, так как $q_3 + q_3'$ равно Q_3,

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0. \qquad (12)$$

Точно так же мы можем исследовать круговой процесс с *четырьмя* температурами поглощения, представленный фигурой $abcdefgha$, которая также состоит из одних изотермических и изэнтропических кривых. Пусть расширения ab и cd и сжатия ef и gh происходят при температурах T_1, T_2, T_3 и T_4, и пусть при этом поглощаются количества теплоты Q_1, Q_2, Q_3 и Q_4, из которых первые два мы будем считать положительными, а последние два — отрицательными.

Мы представляем себе, что изэнтропическая кривая bc продолжена пунктирной линией ci, а изэнтропическая кривая fg — пунктирной линией gk. Вследствие этого весь круговой процесс распадается на три простых круговых процесса $akgha$, $kbifk$ и $cdeic$, относительно которых мы предположим, что они происходят в совершенно одинаковых телах. Поглощаемое при расширении ab количество теплоты Q_1 мы себе представляем разложенным на две части q_1 и q_1', которые отвечают расширениям ak и kb; также и поглощенное при сжатии ef отрицательное количество теплоты Q_3 мы представляем себе разложенным на две части q_3 и q_3', которые соответствуют сжатиям if и ei. Тогда для наших трех простых круговых процессов мы можем составить следующие три уравнения:

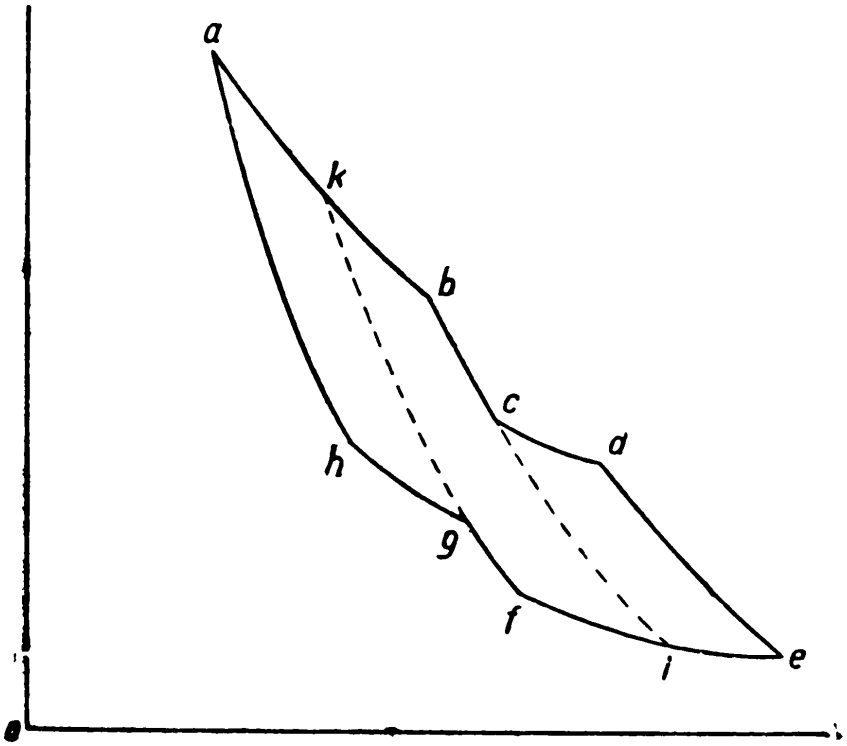


Рис 13.

для $akgha$: $\frac{q_1}{T_1} + \frac{Q_4}{T_4} = 0$,

для $kbifk$: $\frac{q_1'}{T_1} + \frac{q_3}{T_3} = 0$,

и для $cdeic$: $\frac{Q_2}{T_2} + \frac{q_3'}{T_3} = 0$.

Складывая эти уравнения, мы получим

$$\frac{q_1 + q_1'}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{q_3 + q_3'}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0,$$

или

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0. \qquad (13)$$

Точно так же можно обращаться и со всяким другим круговым процессом, который возможно представить с помощью фигуры, состоящей из одних только изотермических и изэнтропических кривых и который обладает любым числом температур поглощения, причем всегда получается уравнение вышеприведенной формы, а именно:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} + \ldots \text{ и т. д.} = 0,$$

или, если мы применим знак суммы,

$$\sum \frac{Q}{T} = 0. \qquad (14)$$

§ 9. Круговые процессы, в которых поглощение теплоты и изменение температуры происходят одновременно

Мы должны, наконец, еще попытаться исследовать аналогичным образом также и такие круговые процессы, которые представляются фигурами, состоящими не только из изотермических и изэнтропических кривых.

Этого мы достигаем с помощью следующих соображений. Пусть точка a (рис. 14) обозначает какое-нибудь состояние изменяющегося тела, и пусть pq будет дугой, проходящей через a, изотермической кривой, а rs дугой, проходящей через a, изэнтропической кривой. Если

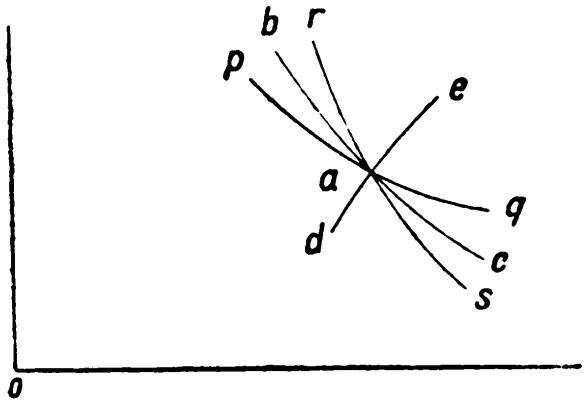


Рис. 14.

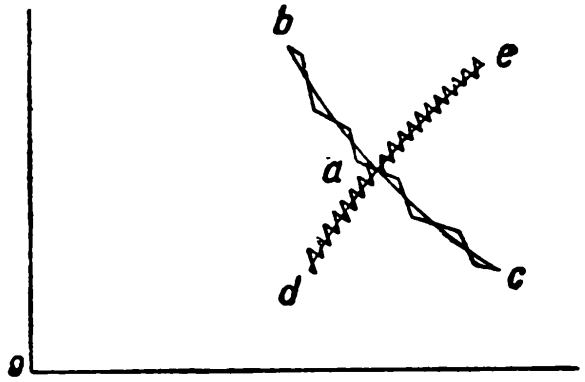


Рис. 15.

теперь тело претерпевает какое-нибудь изменение, представляемое какой-нибудь другой кривой давления, например bc или de, при котором происходит одновременно поглощение теплоты и изменение температуры, то такое изменение мы можем себе представить заменным большим числом следующих одно за другим изменений, в которых попеременно имеют место то изменение температуры без поглощения теплоты, то поглощение теплоты без изменения температуры.

Этот ряд следующих друг за другом изменений представляется ломаной линией, состоящей из кусков изотермических и изэнтропических кривых, как это изображено на рис. 15. Ломаная линия тем ближе к линии, изменяющей непрерывно свое направление (stetig verlaufenden), чем меньше куски, из которых она состоит, и если эти куски бесконечно малы, то она подходит к ней бесконечно близко. И если мы заменим изменение, представляемое линией, направление которой меняется непрерывно, бесконечно большим числом сменяющих друг друга изменений различной природы, которые изображаются ломаной линией, то это может привести лишь к бесконечно малому различию по отношению к поглощенным количествам теплоты и температурам в обоих случаях.

Пусть теперь подлежит рассмотрению целый круговой процесс, в котором поглощение теплоты происходит одновременно с изменением

температуры и который может быть представлен графически кривыми произвольного вида или даже одной только замкнутой и непрерывно меняющей свое направление кривой (рис. 16).

Представим себе, что ограниченная площадь, представляющая внешнюю работу, разбита на бесконечно узкие полосы изэнтропическими кривыми, изображенными на рисунке пунктиром. Вообразим, что эти кривые соединены вверху и внизу бесконечно малыми кусками изотермических кривых, пересекающих данную кривую, так что мы получаем вдоль всей данной кривой ломаную линию, которая повсюду к ней бесконечно близка. Круговой процесс, представленный этой ломаной линией, можно, согласно предыдущему, поставить на место кругового процесса, представленного кривой с непрерывно меняющимся направлением, и это не приведет к заметному изменению поглощенных количеств теплоты и их температур. Далее, представленный ломаной линией круговой процесс можно опять заменить бесконечно большим числом простых круговых процессов, представленных бесконечно узкими четырехугольниками, из которых каждый состоит из двух рядом лежащих изэнтропических кривых и двух бесконечно малых кусков изотермических кривых.

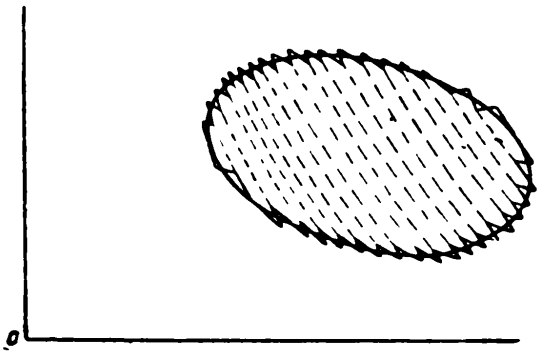


Рис. 16.

Если теперь составить для каждого из этих последних круговых процессов уравнение вида (11) (оба количества теплоты здесь бесконечно малы, и их можно поэтому представить как дифференциалы от Q) и затем сложить все эти уравнения, то получится уравнение того же вида, что и (14), только место знака суммирования займет знак интеграла, а именно:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0. \qquad (V)$$

Это уравнение, которое я впервые опубликовал в 1854 г. *, дает весьма удобное выражение второго начала механической теории теплоты, поскольку оно относится к обратимым круговым процессам. Смысл его может быть выражен словесно следующим образом:

Если в некотором обратимом круговом процессе мы разделим каждый поглощаемый изменяющимся телом (положительный или отрицательный) элемент количества теплоты на абсолютную температуру поглощения и полученное таким образом дифференциальное выражение проинтегрируем для всего кругового процесса, то значение интеграла равняется нулю **.

---

* «Pogg. Ann.», Bd. 93, S. 500

** Некоторые новейшие авторы называют уравнение (V) уравнением Карно. Можно, однако, с уверенностью принять, что эти авторы незнакомы с произведениями Карно («Reflexions sur la puissance motrice du feu», Paris 1824), ибо из этого произведения видно, что Карно не устанавливал этого уравнения, да и по своим взглядам на теплоту установить не мог. Так как он считал теплоту веществом, раз навсегда данное количество которого не может ни возрастать

Если интеграл

$$\int \frac{dQ}{T},$$

относящийся к любым последовательным изменениям тела, становится равным нулю каждый раз, когда тело вновь возвращается в свое начальное состояние, то стоящее под знаком интеграла выражение

$$\frac{dQ}{T}$$

должно быть полным дифференциалом некоторой величины, которая зависит только от данного состояния тела, а не от пути, которым тело в это состояние пришло. Если мы обозначим эту величину через S, то сможем положить:

$$\frac{dQ}{T} = dS,$$

или

$$dQ = T\,dS. \qquad \text{(VI)}$$

Это уравнение дает еще одно выражение второго начала механической теории теплоты, очень удобное во многих исследованиях.

ни убывать, то он должен был допустить, как он это и высказал вполне определенно в вышеприведенной цитате (стр. 132), что отдаваемые изменяющимся телом во время кругового процесса количества теплоты так же велики, как и получаемые. Поэтому он мог установить для кругового процесса только уравнение

$$\int dQ = 0,$$

которое несовместимо с уравнением (V). Авторы, которые жили в эпоху не столь отдаленную от того времени, когда работал Карно, и были более знакомы с его воззрениями, полностью признавали это. Так, например, Вердэ, который считается наиболее сведущим и компетентным автором в этой области и, как француз, наверное далек от желания умалить заслуги Карно, высказывается следующим образом относительно уравнения (V) в своей «Théorie mècanique de la chaleur», т. I, p. 187:

«L'équation $\int \frac{dQ}{T} = 0$ est l'expression la plus générale du principe de Carnot dans le cas ou le cycle est réversible. On pourrait l'appeler à juste raison, l'équation de Clausius, puisque M. Clausius l'a déduite, du principe de Carnot par des considérations qui n'étaient riens moins qu'évidentes».

«Уравнение $\int \frac{dQ}{T} = 0$ является наиболее общим выражением принципа Карно в случае обратимого процесса. Его можно было бы по справедливости назвать уравнением Клаузиуса, так как Клаузиус вывел его из принципа Карно с помощью соображений, которые отнюдь не были очевидны»

ГЛАВА IV

ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМА ВТОРОГО НАЧАЛА ИЛИ ПРИНЦИП ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЙ

§ 1. Два различных рода превращений

В предыдущей главе мы видели, что в простом круговом процессе имеют место два изменения, относящихся к теплоте; именно: некоторое количество теплоты превращается в работу (или создается работой), и некоторое другое количество теплоты переходит от более теплого тела к более холодному (или наоборот). Мы нашли, далее, что между превратившимся в работу (или созданным работой) количеством теплоты и перешедшим от одного тела к другому количеством теплоты должно существовать определенное отношение, независимое от природы изменяющегося тела, и которое поэтому может зависеть только от температур обоих тел, служащих резервуарами тепла.

Для одного из этих двух изменений мы уже раньше ввели выражение *превращение*, так как мы говорили, что теплота превращается в работу или работа превращается в теплоту каждый раз, когда затрачивалась теплота и вместо нее возникала работа или, наоборот, затрачивалась работа и вместо нее возникала теплота. Мы можем теперь назвать *превращением* и второе изменение, состоящее в том, что теплота переходит от одного тела к другому, более теплому или холодному, чем первое; тогда мы скажем, что при этом теплота при одной температуре превращается в теплоту при другой температуре.

При таком понимании дела мы можем выразить результат простого кругового процесса, сказав, что *совершились два превращения: одно превращение из теплоты в работу (или наоборот) и другое превращение из теплоты более высокой температуры в теплоту более низкой температуры (или наоборот)*; тогда второе начало должно выражать отношение между этими двумя превращениями.

Что касается превращения теплоты одной температуры в теплоту другой температуры, то заранее ясно, что рассмотрению подлежат обе температуры, между которыми происходит превращение. Но тут возникает дальнейший вопрос: играет ли при превращении теплоты в работу или работы в теплоту существенную роль температура соответствующего количества теплоты или же при этом превращении температура безразлична.

Если мы ответ на этот вопрос захотим вывести из рассмотрения описанного выше простого кругового процесса, то мы найдем, что он для этой цели слишком ограничен. Так как в нем участвуют лишь два тела, служащих резервуарами тепла, то молчаливо предполагается, что превратившаяся в работу теплота получается из одного из тех самых двух тел (или созданная работой теплота поглощается одним из тех самых двух тел), между которыми происходит переход теплоты. Но этим заранее устанавливается вполне определенное предположение относительно температуры теплоты, превращенной в работу (или соз-

данной работой), а именно, что она совпадает с одной из температур, играющих роль при переходе тепла. Это ограничение мешает нам выяснить, какое влияние на отношение между двумя превращениями может иметь изменение первой температуры, если две последних температуры остаются неизменными.

Это влияние можно было бы, правда, выяснить, воспользовавшись описанными в предыдущей главе сложными круговыми процессами и выведенными из них уравнениями; но мне кажется, что ради ясности и наглядности будет целесообразней рассмотреть специально приспособленный для этого круговой процесс и с его помощью еще раз вывести второе начало в его измененной форме.

§ 2. Круговой процесс осового вида

Пусть опять будет дано изменяющееся тело, состояние которого вполне определяется его объемом и давлением, под которым оно находится, так что все его изменения мы можем представить графически вышеописанным способом. При этом мы опять придадим рисунку ту форму, которую он должен был бы иметь в случае идеального газа, но не свяжем себя в нашем рассмотрении никакими ограничивающими допущениями относительно природы тела.

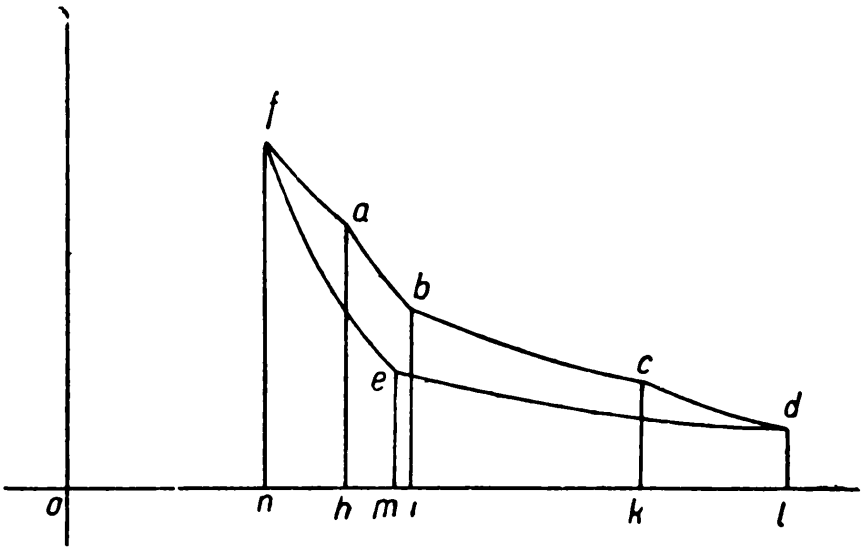


Рис. 17.

Пусть тело дано сначала в состоянии, обозначенном точкой a (рис. 17), в котором его объем представлен абсциссой oh, а давление—ординатой ha. Температура, определяемая обеими этими величинами, пусть будет T. Теперь подвергнем тело следующим изменениям:

1. Переводим тело от температуры T до другой температуры T_1, например более низкой, чем T. Достигается это тем, что тело заставляют расширяться в непроницаемой для теплоты оболочке, так что оно не может ни поглощать, ни отдавать тепла. Пусть уменьшение давления, которое вызывается одновременным увеличением объема и понижением температуры, будет представлено изэнтропической кривой ab, так что, когда температура тела упадет до T_1, его объем и давление перейдут в oi и ib.

2. Изменяющееся тело приводим в соприкосновение с телом K_1 температуры T_1 и предоставляем ему затем расширяться дальше, причем вся исчезающая из него вследствие расширения теплота возмещается из тела K_1. Относительно последнего мы примем, что его температура — вследствие ли его больших размеров или по какой-либо другой при-

чине—не понижается заметно в результате этой отдачи тепла и может поэтому рассматриваться как постоянная. Тогда и изменяющееся тело сохраняет во время расширения эту постоянную температуру, и уменьшение давления будет поэтому представлено изотермической кривой bc. Обозначим отданное при этом телом K_1 количество теплоты через Q_1.

3. Отделяем изменяющееся тело от тела K_1 и заставляем его расширяться дальше, но без отдачи и без поглощения тепла, до тех пор, пока его температура не понизится с T_1 до T_2. Пусть происходящее при этом уменьшение давления будет представлено изэнтропической кривой cd.

4. Изменяющееся тело приводим в соприкосновение с телом K_2, находящимся при постоянной температуре T_2, и затем сжимаем его, причем оно всю возникающую в нем теплоту передает телу K_2. Это сжатие продолжаем до тех пор, пока K_2 не поглотит то же количество теплоты Q_1 которое раньше было отдано K_1. Давление при этом увеличивается в соответствии с ходом изотермической кривой de.

5. Изменяющееся тело отделяем от тела K_2 и сжимаем его, не позволяя ему ни поглощать, ни отдавать тепла, до тех пор, пока его температура не поднимется с T_2 до ее начального значения T. Давление при этом будет расти в соответствии с изэнтропической кривой ef. Объем on, к которому тело придет таким путем, будет меньше, чем его начальный объем oh. Дело в том, что при сжатии de давление, которое нужно было преодолеть, и соответственно внешняя работа, которую нужно было приложить, были меньше, чем соответственные величины при расширении bc. Поэтому, для того чтобы возникло такое же количество теплоты Q_1, нужно было сжатие продолжить дальше, чем это потребовалось бы, если бы сжатия и расширения должны были бы только взаимно уничтожить друг друга.

6. Приводим изменяющееся тело в соприкосновение с некоторым телом K, находящимся при постоянной температуре T, и предоставляем ему расширяться до его начального объема oh, причем исчезающая при этом теплота восполняется из K. Назовем потребное для этого количество теплоты через Q. Если тело достигает объема oh при температуре T, то давление должно стать равным начальному, а изотермическая кривая, представляющая последнее уменьшение давления, должна притти как раз в точку a.

Эти шесть изменений составляют вместе *круговой процесс*, так как изменяющееся тело оказывается в конце этих изменений опять в своем начальном состоянии. Из трех тел K, K_1 и K_2, которые в течение всего процесса рассматривались лишь постольку, поскольку они служили источниками или резервуарами тепла, первые два потеряли количества теплоты Q и Q_1, а последнее получило количество теплоты Q_1, что можно выразить, сказав, что Q_1 перешло из K_1 в K_2, а Q исчезло. Это последнее количество теплоты должно было, согласно первому началу, превратиться во внешнюю работу. Выигрыш во внешней работе, который получился во время кругового процесса оттого, что давление при расширении было больше, чем при сжатии, и, следовательно, положительная работа больше, чем отрицательная, будет представлен, как это легко видеть, площадью замкнутой фигуры

$abdef$. Если мы эту работу назовем через W, то, согласно равенству (5a) гл. I, $Q = W$.

Легко видеть, что описанный здесь круговой процесс охватывает в качестве частного случая круговой процесс, рассмотренный в начале гл. III и представленный на рис. 8. Действительно, если относительно температуры T тела K сделать специальное предположение, что она равна температуре T_1 тела K_1, то можно совершенно устранить тело K и вместо него применить тело K_1. Тогда получится тот результат, что часть теплоты, отданной телом K_1, превратилась в работу, а другая часть перешла в тело K_2, т. е. все произошло так, как в рассмотренном нами ранее круговом процессе.

Весь описанный здесь круговой процесс можно осуществить и обратным путем. Для этого, вместо произведенного раньше расширения fa, производят теперь (в контакте с телом K) сжатие af; точно так же всегда при тех же самых условиях, при которых раньше происходили противоположные изменения) производят теперь последовательно друг за другом расширения fe и ed и сжатия dc, cb и ba. При этом тела K и K_1 *поглощают*, очевидно, количества теплоты Q и Q_1, а K_2 *отдает* количество теплоты Q_1. В то же время отрицательная работа теперь больше положительной, так что площадь замкнутой фигуры представляет теперь *затраченную* работу. Итак, результат обратного процесса заключается в том, что количество теплоты Q_1 перешло из K_2 в K_1, а количество теплоты Q было создано работой и отдано телу K.

§ 3. Эквивалентные превращения

Чтобы выяснить взаимную зависимость обоих одновременно наступающих превращений, мы примем сначала, что температуры трех резервуаров тепла сохраняют постоянное значение, но что круговые процессы, вызывающие превращения, различны. Это произойдет тогда, когда либо различные изменяющиеся тела подвергаются аналогичным изменениям, либо совершаются круговые процессы любой другой природы, лишь бы только они удовлетворяли условию, что три тела K, K_1 и K_2 являются единственными, которые получают или отдают тепло, и, кроме того, из двух последних тел одно получает столько тепла, сколько другое отдает. Эти различные процессы могут быть либо обратимыми, как процесс, рассмотренный выше, либо необратимыми, и в зависимости от этого изменяется также и относящийся к превращениям закон. Но изменение, которое испытывает закон для необратимых процессов, можно легко прибавить в виде дополнения, и мы поэтому пока ограничимся рассмотрением лишь *обратимого* процесса.

Для процессов этого рода можно, на основании установленного в предыдущей главе основного процесса, доказать, что для всех их количество теплоты Q_1, перенесенное из K_1 в K_2, всегда находится в одном и том же отношении к превратившемуся в работу количеству теплоты Q. Действительно, если мы допустим, что существуют таких два процесса, для которых Q имеет одно и то же значение, а Q_1 — различное, то можно было бы сначала тот процесс, для которого Q_1 имеет

меньшее значение, заставить совершиться в прямом направлении, а затем другой процесс — в обратном. Тогда количество теплоты Q, которое в первом процессе превратилось в работу, должно было бы во втором процессе вновь превратиться в теплоту и вернуться к телу K; также и во всем остальном должно было бы восстановиться полностью первоначальное состояние, за исключением того, что от K_2 в K_1 перешло бы больше теплоты, чем в обратном направлении. В целом, таким образом, произошел бы переход теплоты от более холодного тела K_2 к более теплому K_1, который ничем не был бы компенсирован. Так как это противоречит нашему основному принципу, то сделанное выше предположение должно быть неверным, и Q должно находиться к Q_1 всегда в одном и том же отношении.

Из обоих превращений, происходящих в подобном обратимом круговом процессе, каждое может заменить другое, если это последнее берется в противоположном направлении, так что если произошло превращение одного рода, то оно может быть обращено и вместо него может произойти превращение другого рода без того, чтобы для этого потребовалось какое-нибудь другое длительное изменение. Если, например, количество теплоты Q получилось каким-то способом из работы и было поглощено телом K_1 то его можно с помощью вышеописанного кругового процесса вновь отнять у тела K и опять превратить в работу, но только при этом количество теплоты Q_1 перейдет из тела K_1 в тело K_2. Если, далее, количество теплоты Q_1 ранее перешло из тела K_1 в тело K_2, то с помощью приведенного выше кругового процесса его можно вновь перенести в K_1, предоставив зато образоваться из работы количеству теплоты Q, имеющему температуру тела K.

Таким образом мы видим, что эти два рода превращений следует рассматривать как явления одинаковой природы; таких два превращения, которые указанным способом могут замещать друг друга, мы будем называть *эквивалентными*.

§ 4. Эквиваленты превращений

Задача теперь заключается в том, чтобы найти закон, который позволил бы представить превращения в виде математических величин, так что эквивалентность двух превращений вытекала бы из равенства их значений. Назовем определенное таким образом математическое значение некоторого превращения его *эквивалентом*.

Прежде всего, что касается направления, которое нужно считать положительным для каждого рода превращений, то его можно выбрать произвольно для одного из них, — для другого оно этим выбором вполне определяется, ибо, очевидно, мы должны считать положительным такое превращение второго рода, которое эквивалентно положительному превращению первого рода. В последующем изложении мы будем считать положительными превращениями *превращение из работы в теплоту и соответственно переход теплоты от более высокой к более низкой температуре*. Позже мы увидим, какие преимущества имеет этот выбор положительного направления по сравнению с противоположным.

Что касается величины эквивалентов, то, прежде всего, ясно, что эквивалент превращения из работы в теплоту должен быть пропорционален количеству полученной теплоты и, кроме того, может зависеть еще только от его температуры. Таким образом эквивалент возникновения количества теплоты Q температуры T из работы может быть представлен самым общим образом с помощью выражения

$$Q \cdot f(T),$$

где $f(T)$ есть некоторая функция температуры, одинаковая для всех случаев. Если в этой формуле Q становится отрицательным, то этим выражается, что количество теплоты Q превратилось не из работы в теплоту, а из теплоты в работу.

Точно так же эквивалент перехода количества теплоты от температуры T_1 к температуре T_2 должен быть пропорционален переходящему от одного тела к другому количеству теплоты и может, кроме того, зависеть еще только от обеих температур. Мы можем поэтому представить его в общем виде с помощью выражения

$$Q \cdot F(T_1, T_2),$$

где $F(T_1, T_2)$ опять-таки является одинаковой для всех случаев функцией температуры. С этой функцией мы еще ближе, правда, незнакомы, но уже заранее ясно, что она должна менять свой знак, если обе температуры поменяются местами, сохраняя свои численные значения.

Мы можем, таким образом, положить:

$$F(T_2, T_1) = -F(T_1, T_2). \tag{1}$$

Для установления зависимости между этими двумя превращениями мы имеем условие, что в каждом обратимом круговом процессе вышеуказанного рода оба происходящих в нем превращения должны быть одной и той же величиной, но обладать противоположными знаками, так что их алгебраическая сумма должна быть равна нулю. Если мы, таким образом, выберем сначала процесс, который мы выше полностью описали, то в нем количество теплоты Q, имеющее температуру T, превращается в работу, что дает эквивалент $-Q \cdot f(T)$ и количество теплоты Q_1 переходит от температуры T_1 к температуре T_2, что дает эквивалент $Q_1 \cdot F(T_1, T_2)$, так что должно иметь место равенство:

$$-Q \cdot f(T) + Q_1 \cdot F(T_1, T_2) = 0. \tag{2}$$

Вообразим теперь точно такой же процесс, проведенный в обратном направлении, и притом таким образом, что тела K_1 и K_2 и переходящее между ними количество теплоты Q_1 остаются теми же, что и прежде, но вместо тела K, имеющего температуру T, применяется другое тело K', имеющее температуру T'. Если мы в этом случае обозначим через Q' созданное работой количество теплоты, то получим уравнение, соответствующее предыдущему:

$$Q' \cdot f(T') + Q_1 \cdot F(T_2, T_1) = 0. \tag{3}$$

Складывая оба уравнения и принимая во внимание уравнение (1), получаем:

$$-Q\cdot f(T)+Q'\cdot f(T')=0. \tag{4}$$

Если теперь, что, конечно, вполне допустимо, рассматривать эти два произведенных последовательно один за другим круговых процесса совместно, как один круговой процесс, то тогда оба перехода тепла между K_1 и K_2 не должны больше приниматься во внимание, так как они взаимно уничтожаются; остаются, таким образом, только превращение в работу отданного телом K количества теплоты Q и возникновение из работы поглощенного телом K' количества теплоты Q'. Оба эти превращения *одинакового* рода могут быть, однако, так разложены и составлены, что они окажутся превращениями *различного* рода.

Если, например, исходить из факта, что одно тело K потеряло количество теплоты Q, а другое тело K' поглотило количество теплоты Q', то можно общую обоим этим количествам теплоты часть просто считать перешедшей из K в K' и рассматривать как превращение теплоты в работу (или наоборот) лишь ту часть, на которую одно количество теплоты больше другого. Если, например, температура T выше температуры T_1, то совершившийся этим путем переход теплоты имеет направление от более теплого к более холодному телу и, следовательно, положителен. Другое превращение должно быть поэтому отрицательным, т. е. представлять превращение теплоты в работу, откуда следует, что отданное телом K количество теплоты Q больше, чем поглощенное телом K' количество теплоты Q'. Если мы теперь разложим Q на две части Q' и $Q-Q'$, то первая из них представляет количество теплоты, перешедшее от тела K к телу K', а вторая — количество теплоты, превращенное в работу.

При таком понимании наш двойной процесс представляется процессом того же рода, что и оба процесса, из которых он состоит; то обстоятельство, что превратившаяся в работу теплота получилась не из какого-нибудь третьего тела, а из одного из тех самых двух тел, между которыми имел место переход тепла, не представляет существенного различия, ибо температура превратившегося в работу количества теплоты может быть какой угодно, следовательно и иметь то же самое значение, что и температура одного из этих тел; в этом случае третье тело оказывается излишним. Поэтому для обоих количеств теплоты Q' и $Q-Q'$ должно иметь место уравнение той же формы, что и уравнение (2), а именно:

$$-(Q-Q')\cdot f(T)+Q'\cdot F(T_1,T_1')=0.$$

Исключив отсюда с помощью уравнения (4) величину Q и разделив затем на величину Q', мы получим уравнение:

$$F(T,T')=f(T')-f(T). \tag{5}$$

Так как температуры T и T' произвольны, то уравнение это позволяет свести функцию от двух температур, относящуюся ко второму роду превращений, к функции от одной температуры, относящейся к первому роду превращений.

Для этой последней функции мы для краткости введем более простое обозначение. При этом, однако, представляется целесообразным по причинам, которые выяснятся позднее, ввести этот новый знак не для рассматриваемой функции, но для функции, ей взаимной. Мы положим поэтому

$$\tau = \frac{1}{f(T)} \quad \text{или} \quad f(T) = \frac{1}{\tau}, \tag{6}$$

так что теперь τ представляет неизвестную функцию, входящую в выражения для эквивалентов. Чтобы выразить особые значения функции, отвечающие температурам T_1, T_2, ... и т. д. или T', T'', ... и т. д., мы снабдим соответствующими значками или штрихами букву τ. Уравнение (5) будет тогда гласить:

$$F(T, T') = \frac{1}{\tau'} - \frac{1}{\tau}.$$

На основании вышесказанного мы можем второе начало механической теории теплоты, которое, как мне кажется, можно в этой форме назвать *принципом эквивалентности превращений*, высказать следующим образом:

Если мы назовем эквивалентными два превращения, которые могут замещать друг друга, не требуя для этого никакого другого длительного изменения, то возникновение из работы количества теплоты Q, имеющего температуру T, обладает эквивалентом $\frac{Q}{\tau}$, а переход количества теплоты Q от температуры T_1 к температуре T_2 — имеет эквивалент $Q\left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1}\right)$, где τ есть некоторая функция температуры, независимая от рода процесса, с помощью которого совершаются превращения.

§ 5. Сумма всех превращений, входящих в состав кругового процесса

Если мы напишем выражение, приведенное последним в предыдущем параграфе, в форме

$$\frac{Q}{\tau_2} - \frac{Q}{\tau_1},$$

то увидим, что переход количества теплоты Q от температуры T_1 к температуре T_2 имеет тот же эквивалент, что и некоторое двойное превращение первого рода, а именно: превращение количества Q из теплоты при температуре T_1 в работу и из работы в теплоту при температуре T_2.

Исследование вопроса, насколько это внешнее совпадение имеет корни в самом существе процессов, было бы здесь преждевременно. Во всяком случае, при математическом определении эквивалентов можно каждый переход теплоты, как бы он ни происходил, рассматривать как такую комбинацию двух противоположных превращений первого рода.

С помощью этого правила легко вывести для каждого кругового процесса, в котором происходят превращения обоих родов, как бы сложен он ни был, математическое выражение, представляющее сумму всех этих превращений.

Действительно, согласно сказанному, нет никакой нужды выяснять, какая часть количества теплоты, отдаваемая некоторым резервуаром тепла, превращается в работу и куда переходит остальная часть; можно вместо этого каждое количество теплоты, отданное любым резервуаром тепла, рассматривать как превращенное в работу, а каждое поглощенное количество теплоты — как полученное из работы.

Итак, допустим, что мы имеем резервуары тепла K_1, K_2, K_3,... и т. д. с температурами T_1, T_2, T_3,... и т. д., и назовем через Q_1, Q_2, Q_3,...и т. д. количества теплоты, которые они отдали во время кругового процесса, причем теперь мы будем рассматривать поглощенные количества теплоты как отданные *отрицательные* количества теплоты *.

Тогда сумма всех превращений, которую мы обозначим через N, может быть представлена следующим образом:

$$N = -\frac{Q_1}{\tau_1} - \frac{Q_2}{\tau_2} - \frac{Q_3}{\tau_3} - \text{и т. д.}$$

или, пользуясь знаком суммы:

$$N = -\sum \frac{Q}{\tau}. \tag{7}$$

При этом предполагается, что температуры тел K_1, K_2, K_3 сохраняются постоянными или, по меньшей мере, настолько приближающимися к постоянству, что их изменениями можно пренебречь. Но если одно из тел — по причине ли отдачи количества теплоты Q или по какой-либо другой причине — изменяет во время процесса свою температуру настолько, что это изменение приходится принимать во внимание, то для каждого отданного элемента количества теплоты dQ нужно взять температуру, которую имеет тело при его отдаче, что, конечно, делает необходимым интеграцию. Если мы для общности примем, что это обстоятельство имеет место для всех тел, то предыдущее уравнение принимает следующий вид:

$$N = \int \frac{dQ}{\tau}, \tag{8}$$

где интеграл должен быть распространен на все количества теплоты, отдаваемые принимающими участие в процессе телами.

---

* Этот выбор положительного и отрицательного значения количеств теплоты совпадает со сделанным в предыдущей главе; там мы считали поглощенное изменяющимся телом количество теплоты положительным, а отданное — отрицательным. Но отдаваемое резервуаром тепла количество теплоты поглощается изменяющимся телом, и наоборот.

§ 6. Доказательство того, что в обратимом круговом процессе сумма всех превращений должна равняться нулю

Если круговой процесс, о котором идет речь, обратим, то как бы он сложен ни был, можно доказать, что *происходящие в нем превращения взаимно уничтожаются, так что их алгебраическая сумма равна нулю.*

Допустив, что это не так и что алгебраическая сумма превращений имеет отличное от нуля значение, поступим следующим образом. Разделим все превращения на две части, из которых первая имеет алгебраическую сумму нуль, а вторая состоит лишь из превращений одного и того же знака. Представим себе, что превращения первой части разложены на отдельные пары, из которых каждая состоит из двух одинаковых по величине, но противоположных по знаку превращений. Если все имеющиеся налицо резервуары тепла имеют постоянную температуру, так что в круговом процессе появляется лишь конечное число температур, то и число пар, которые нам придется составить, будет конечным. Если же температуры резервуаров тепла непрерывно изменяются, так что приходится иметь дело с бесконечно большим числом различных температур, и, следовательно, поглощаемые и отдаваемые количества теплоты приходится разлагать на элементы, то бесконечно большим окажется и число пар, которые нам нужно будет составить. Принципиально, однако, здесь нет никакой разницы. Оба превращения каждой пары можно обратить с помощью одного или двух круговых процессов описанной в § 2 формы.

Действительно, предположим, во-первых, что оба данных превращения суть превращения различного рода. Пусть, например, количество теплоты Q, имеющее температуру T, превращается в работу, а количество теплоты Q_1 переходит из тела K_1, имеющего температуру T_1, в тело K_2, имеющее температуру T_2 (причем под Q и Q_1 мы будем понимать абсолютные значения количеств теплоты). Предположим, далее, что величины обоих количеств теплоты связаны зависимостью, позволяющей написать следующее уравнение, соответствующее уравнению (2):

$$-\frac{Q}{\tau}+Q_1\left(\frac{1}{\tau_2}-\frac{1}{\tau_1}\right)=0.$$

Представим себе теперь вышеописанный круговой процесс проведенным в обратном направлении; в этом случае количество теплоты Q, имеющее температуру T, возникнет из работы, а некоторое другое количество теплоты перейдет из тела K_2 в тело K_1. Это последнее количество теплоты должно быть как раз равно входящему в предыдущее уравнение количеству теплоты Q_1; данные превращения, следовательно, обращены.

Пусть, далее, будет дано некоторое превращение из работы в теплоту и некоторое превращение из теплоты в работу. Предположим, например, что количество теплоты Q, имеющее температуру T, создается работой, а количество теплоты Q', имеющее температуру T', превращается в работу, и пусть эти два количества теплоты связаны такой зависимостью, что можно написать:

$$\frac{Q}{\tau}-\frac{Q'}{\tau'}=0.$$

Представим себе теперь, что сначала совершается тот описанный выше круговой процесс, при котором количество теплоты Q, имеющее температуру T, превращается в работу, и некоторое другое количество теплоты Q_1 переходит из некоторого тела K_1 в некоторое другое тело K_2. Затем представим себе некоторый второй круговой процесс, проведенный в обратном направлении, в котором количество теплоты Q_1 переносится из K_2 обратно в K_1 и, кроме того, из работы получается некоторое количество теплоты, имеющее температуру T'. Тогда это превращение из работы в теплоту должно быть эквивалентно, если отвлечься от знаков, предыдущему превращению из теплоты в работу, так как оба они эквивалентны одному и тому же переходу теплоты. Получившееся из работы количество теплоты при температуре T' должно быть поэтому так же велико, как и входящее в предыдущее уравнение количество теплоты Q'. Таким образом обращение данных превращений достигнуто.

Пусть, наконец, даны два перехода теплоты, например пусть некоторое количество теплоты Q_1 перешло из тела K_1, имеющего температуру T_1, в тело K_2, имеющее температуру T_2, и некоторое количество теплоты Q_1' из тела K_2', имеющего температуру T_2', в тело K_1', имеющее температуру T_1', и пусть эти два количества теплоты связаны зависимостью

$$Q_1\left(\frac{1}{\tau_2}-\frac{1}{\tau_1}\right)+Q_1'\left(\frac{1}{\tau_1'}-\frac{1}{\tau_2'}\right)=0.$$

Теперь представим себе, что производятся два круговых процесса, из которых в одном количество теплоты Q_1 переходит из K_2 в K_1 и при этом получается из работы некоторое количество теплоты Q при температуре T_1, а в другом то же количество теплоты Q вновь превращается в работу, и при этом некоторое другое количество теплоты переносится из K_1' в K_2'. Это другое количество теплоты должно быть тогда как раз равно данному количеству теплоты Q_1'; таким образом достигнуто обращение обоих круговых процессов.

Если с помощью операций этого рода мы обратим все превращения первой части, то без изменения останутся лишь совпадающие по знаку превращения второй части.

Если бы эти превращения оказались *отрицательными*, то они могли бы быть только превращениями из теплоты в работу и переходами теплоты от более низкой к более высокой температуре; в этом случае превращения первого рода можно заменить превращениями второго рода. Действительно, если количество теплоты Q, имеющее температуру T, превращается в работу, то достаточно лишь осуществить в обратном направлении описанный в § 2 круговой процесс; тогда количество теплоты Q, имеющее температуру T, получается из работы, и одновременно другое количество теплоты Q_1 переходит из тела K_2, имеющего температуру T_2, в тело K_1, имеющее более высокую температуру T_1. Этим путем данное превращение из теплоты в работу обращается и заменяется переходом теплоты из K_2 в K_1. После применения этой операции остались бы только переходы теплоты от более низкой к более высокой температуре, ничем не компенсируемые. Так как это противоречит нашему основному принципу, то предположение, что превращения второй части отрицательны, должно быть неверно.

Если бы, далее, эти превращения были *положительными*, то нужно было бы принять во внимание условие, требующее, чтобы рассматриваемый круговой процесс был *обратимым*. Если мы в этом случае представим себе весь круговой процесс обращенным, то все входящие в него превращения должны были бы изменить свои знаки на обратные, и превращения второго рода должны были бы стать все отрицательными. Но это привело бы нас опять к предыдущему, противоречащему нашему основному принципу, случаю.

Так как, таким образом, превращения второй части не могут быть ни положительными, ни отрицательными, то они вообще не могут существовать. Следовательно, все участвующие в круговом процессе превращения охватываются первой частью, алгебраическая сумма которой равна нулю. Мы можем поэтому в уравнении (8) положить $N = 0$, что даст нам в качестве алгебраического выражения второго начала механической теории теплоты для обратимого процесса уравнение

$$\int \frac{dQ}{\tau} = 0. \qquad \text{(VII)}$$

§ 7. Температура рассматриваемых количеств теплоты и энтропия

В предыдущем выводе уравнения (VII) температуры рассматриваемых количеств теплоты определялись в соответствии с резервуарами тепла, из которых они получались или которыми они поглощались. Если, однако, рассмотреть круговой процесс, заключающийся в том, что некоторое тело проходит через ряд изменений состояния и в конце концов вновь возвращается в свое начальное состояние, то это изменяющееся тело (если оно приведено в соприкосновение с резервуаром тепла для осуществления отдачи или поглощения теплоты), должно иметь ту же температуру, что и резервуар тепла, ибо только в этом случае теплота может также легко переходить от изменяющегося тела к резервуару тепла, как и в обратном направлении; а для обратимости кругового процесса это непременно требуется. Правда, это условие не может быть выполнено с абсолютной точностью, так как при совершенно одинаковой температуре не может происходить вообще никакого перехода теплоты; но во всяком случае можно считать, что это условие выполнено настолько, что в вычислениях можно пренебречь небольшими разницами температур, имеющимися в наличии.

В этом случае, понятно, безразлично, какой температуре положить равной температуру переносимого количества теплоты: температуре ли резервуара тепла, или же температуре, которую в данный момент имеет изменяющееся тело, ибо обе эти температуры совпадают. Но если мы уже выбрали вторую возможность и установили, что при составлении уравнения (VII) нужно каждому элементу dQ относить именно ту температуру, которую изменяющееся тело имеет в момент поглощения этого элемента, то резервуарам тепла можно приписать и любые другие температуры, не изменяя при этом выражения $\int \frac{dQ}{\tau}$. Положив, что рассматриваемые температуры имеют именно такое значение, можно считать

уравнение (VII) справедливым, не заботясь о том, откуда изменяющееся тело получает поглощаемую им теплоту, или куда направляется отдаваемая им теплота, лишь бы только процесс был обратимым.

Стоящее под знаком интеграла выражение $\frac{dQ}{\tau}$, если его понимать в указанном смысле, является дифференциалом некоторой связанной с состоянием тела величины, и притом такой величины, которая полностью определена, если известно состояние тела в рассматриваемый момент, хотя бы ничего не было известно о пути, по которому тело в рассматриваемое состояние пришло. Ибо только в этом случае интеграл может быть равен нулю всегда, независимо от того, через какие изменения прошло тело, возвращаясь к начальному состоянию. Мне пришлось уже в другом месте*, после введения некоторого расширения принципа эквивалентности превращений, предложить назвать эту величину *энтропией*, от греческого слова $\tau\varrho o\pi\eta$ — превращение.

Полное объяснение этого названия и доказательство, что оно правильно выражает значение рассматриваемой величины, могут быть даны только позднее, когда будет обсуждено указанное выше расширение принципа эквивалентности превращений. Но из соображений удобства мы будем применять это название уже теперь.

Если мы обозначим энтропию тела через S, то можем положить:

$$\frac{dQ}{\tau} = dS,$$

или

$$dQ = \tau dS. \qquad \text{(VIII)}$$

§ 8. Температурная функция τ

Чтобы определить температурную функцию τ, мы применим тот же способ, который мы применили в § 7 предыдущей главы для определения функции $\Phi(T_1, T_2)$. Так как функция τ не зависит от природы примененного в круговом процессе изменяющегося тела, то все сводится к тому, чтобы определить ее форму для кругового процесса, совершенного с каким-нибудь выбранным совершенно произвольно телом. Мы опять-таки выберем для этой цели идеальный газ и предположим, как и раньше, что этот газ совершает простой круговой процесс, во время которого поглощает теплоту только при одной температуре, которую мы назовем T, и отдает теплоту при некоторой другой температуре, которую мы обозначим через T_1. Между двумя количествами теплоты, которые в этом случае отдаются и поглощаются, и абсолютные значения которых мы обозначим через Q и Q_1, существует, согласно уравнению (8) предыдущей главы, следующая зависимость:

$$\frac{Q}{Q_1} = \frac{T}{T_1}. \qquad (9)$$

Но, с другой стороны, применяя к этому простому круговому процессу уравнение (VII) и рассматривая отдачу количества те-

* «Pogg. Ann.», Bd. 125, S. 390.

плоты Q_1 как поглощение отрицательного количества теплоты $-Q_1$. мы получим уравнение

$$\frac{Q}{\tau} - \frac{Q_1}{\tau_1} = 0,$$

откуда следует:

$$\frac{Q}{Q_1} = \frac{\tau}{\tau_1}. \tag{10}$$

Объединяя уравнения (9) и (10), мы получим:

$$\frac{\tau}{\tau_1} = \frac{T}{T_1},$$

или

$$\tau = \frac{\tau_1}{T_1} T. \tag{11}$$

Если мы теперь будем рассматривать T как произвольную, а T_1 как данную температуру, то предыдущее уравнение мы можем переписать следующим образом:

$$\tau = T \cdot \text{const}. \tag{12}$$

Таким образом температурная функция τ определена с точностью до постоянного множителя.

Совершенно безразлично, какое значение мы припишем постоянному множителю; его можно удалить из уравнения (VII), и он не оказывает поэтому влияния на производимые с помощью этого уравнения вычисления. Мы выберем поэтому наиболее удобное значение, а именно единицу, вследствие чего предыдущее уравнение перейдет в следующее:

$$\tau = T.$$

Таким образом температурная функция τ есть не что иное, как сама абсолютная температура.

Так как приведенное здесь определение функции τ опирается на выведенные для газов уравнения, то введенное при изучении газов вспомогательное допущение, что идеальный газ, расширяющийся при постоянной температуре, поглощает лишь столько тепла, сколько затрачивается на производимую при этом внешнюю работу, является одной из основ, на которой покоится примененный нами способ определения τ. Если бы кто-нибудь затруднился на этом основании признать наше определение вполне достойным доверия, то он мог бы в уравнениях (VII) и (VIII) удержать τ как обозначение некоторой еще не определенной функции температуры и применять уравнения в этой форме. Но, по-моему, такие сомнения были бы неосновательными, и я поэтому буду в дальнейшем всегда ставить T на место τ. Вследствие этого уравнения (VII) и (VIII) переходят в уравнения (V) и (VI) предыдущей главы, а именно:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$

$$dQ = T\,ds.$$

ПРИМЕЧАНИЯ А. К. ТИМИРЯЗЕВА

Рудольф Клаузиус

Родился 2 января 1822 г. в гор. Кёслине, умер 24 августа 1888 г. в Бонне. Университетский курс прошел в Берлине, где по окончании курса и по получении права на доцентуру в 1850 г. поступил преподавателем в Артиллерийскую школу.

В 1855 г. получил кафедру в Цюрихе — сначала в Политехникуме, а потом в Университете. В 1867 г. получил кафедру в Вюрцбурге и в 1869 г. в Бонне, где оставался до своей смерти. Является одним из основателей II принципа термодинамики (первая работа появилась в 1850 г.) и вместе с тем одним из основателей кинетической теории материи в ее современном виде.

Кроме указанного, Клаузиусу принадлежат еще выдающиеся работы по электродинамике (домаксвелловского периода).

---

[1] Этот термин, предложенный Клаузиусом, в науке не удержался.

[2] В настоящее время принято за калорию считать количество тепла, потребное для нагревания 1 *кг* воды от 15 до 16° С.

[3] Теперь, на основании позднейших исследований, $E = 426{,}8$.

[4] Отступления от этого закона используются в технике сжижения газа для охлаждения сжимаемого газа. Для этой цели необходимо предварительно охладить газ до такой температуры, при которой расширение сопровождается охлаждением, а не нагреванием, т. е. ниже так называемой температуры инверсии.

ВИЛЛИАМ ТОМСОН

О ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ТЕПЛОТЫ

О МЕХАНИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ ЛУЧИСТОЙ ТЕПЛОТЫ ИЛИ СВЕТА

О ВЛАСТИ ОДУШЕВЛЕННЫХ СУЩЕСТВ НАД МАТЕРИЕЙ

О ПОЛЕЗНЫХ ДЛЯ ЧЕЛОВЕКА ИСТОЧНИКАХ МЕХАНИЧЕСКОЙ РАБОТЫ

О ПРОЯВЛЯЮЩЕЙСЯ В ПРИРОДЕ ОБЩЕЙ ТЕНДЕНЦИИ К РАССЕЯНИЮ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

О ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ТЕПЛОТЫ С ЧИСЛЕННЫМИ ВЫВОДАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ НА ОСНОВЕ ДЖОУЛЕВСКОГО ЭКВИВАЛЕНТА ТЕПЛОВОЙ ЕДИНИЦЫ И НАБЛЮДЕНИЙ РЕНЬО НАД ВОДЯНЫМИ ПАРАМИ

(«Transaction of the Royal Society of Edinburgh». March, 1851, and «Phyl. Mag.» IV, 1852)

ВВЕДЕНИЕ

1. Сэр Гэмфри Дэви, в связи со своими опытами плавления двух кусков льда, вызванного трением их друг о друга, высказал следующее положение: «Для объяснения явлений отталкивания не требуется допущения какой-либо особой упругой жидкости, т. е. калорик * не существует». И Дэви приходит к выводу, что теплота представляет собою особого рода движение, возбужденное в частицах тел. Для того чтобы отличить это движение от других видов движения и отметить причину нашего ощущения тепла», а также причину расширения тела, вызванного теплотою, и давления, явившегося результатом этого расширения, «для него введено название отталкивательного движения» **.

2. Основанная, таким образом, Гэмфри Дэви динамическая теория тепла была распространена и на лучистую теплоту в связи с открытием некоторых явлений, в особенности явления поляризации лучистой теплоты: последнее делает крайне вероятным, что тепло, распространяющееся через «пустое пространство» или через теплопрозрачные тела, состоит из волн поперечных колебаний, происходящих во всепроникающей среде.

3. Новейшие открытия Майера и Джоуля *** касаются получения теплоты путем трения жидкостей при движении, а также путем магнитоэлектрического возбуждения гальванических токов, — лю-

---

* Название гипотетической «тепловой жидкости»; по-русски она называлась «теплородом». (*Прим. перев.*)

** Из первой работы Дэви, озаглавленной «An Essay on Heat, Light and the Combinations of Light», опубликованной в 1799 г. в «Contributions to Physical and Medical Knowledge, principally from the West of England», collected by Thomas Beddoes M. D.» и вторично напечатанной в изданном д-ром Дэви полном «Собрании сочинений» его брата (т. II, Лондон, 1836).

*** В мае 1842 г. Майер сделал сообщение в «Анналах Вейлера и Либиха», что путем колебания воды он повысил ее температуру с 12 до 13°. В августе 1843 г. Джоуль сообщил Британской ассоциации, что «им получена теплота пропусканием воды через узкие трубы» и что он «получил 1° тепла на 1 фунт веса с помощью механической силы, способной поднять 770 фунтов на высоту 1 фута», и, далее, что им была получена теплота при затрате работы на вращение магнитоэлектрической машины или электромагнитной машины (см. его статью «On the Calorific Effects of Magneto-Electricity and on the Mechanical Value of Heat», «Phil. Mag.», Vol. XXIII, 1843.

бого из них было бы достаточно для того, чтобы доказать нематериальность теплоты и дать, если нужно, прекрасное подтверждение воззрений Гэмфри Дэви.

4. Итак, стоя на изложенной выше точке зрения, что теплота представляет собой не вещество, а динамическую форму механического эффекта, мы полагаем, что должна существовать некоторая эквивалентность между механической работой и теплотой, как между причиной и следствием. Повидимому впервые этот принцип был открыто провозглашен в работе Майера «Bemerkungen über die Kräfte der unlebenden Natur»*, содержащей несколько правильных положений по вопросу о взаимной обратимости теплоты и механической работы наряду с ошибочной аналогией между притяжением тяжелого тела к земле и уменьшением объема сплошного вещества, на основе которой он пытается найти численное значение механического эквивалента заданного количества теплоты.

Мистер Джоуль из Манчестера в своей работе «On the Calorific Effects of Magneto-Electricity and the Mechanical Value of Heat»**, опубликованной на 14 месяцев позднее майеровской, очень ясно формулирует последствия, которые вытекают по отношению к вопросу о взаимной обратимости тепла и механической работы,— из того факта, что теплота представляет собой не вещество, а особый род движения. Исходя из бесспорных принципов, он исследует «абсолютное численное соотношение», связывающее теплоту и механическую силу [1]. Он подтверждает на опытах, что во всех случаях, когда теплота возникает в результате чисто механического действия, причем никакого другого эффекта при этом не получается — будь то трение жидкости или гальванические токи, возбужденные магнитоэлектрическим возбуждением, — всегда одинаковое количество теплоты получается за счет одинакового количества работы. Он определяет в футо-фунтах действительное количество работы, необходимое для получения единицы теплоты, которое он называет «механическим эквивалентом теплоты». После опубликования упомянутой работы Джоуль произвел целый ряд опытов для возможно более точного установления размера определенного им таким образом механического эквивалента теплоты и результаты этих опытов изложил в различных сообщениях, сделанных им Британской ассоциации, журналу «Philosophical Magazine», Королевскому обществу и Французской академии.

5. Важные вклады в динамическую теорию теплоты были сделаны недавно Ранкиным и Клаузиусом; последние, пользуясь математическим методом, аналогичным методу, примененному Карно в его исследовании о движущей силе теплоты, но исходя при этом из аксиомы, прямо противоположной основной аксиоме Карно, пришли к некоторым замечательным выводам. Исследования этих авторов были опубликованы в течение истекшего года в «Известиях» этого общества и в «Анналах Поггендорфа»; об этих работах я подробнее буду говорить ниже, в связи с соответствующими частями настоящего исследования, представленного Королевскому обществу.

---

* «Анналы Вейлера и Либиха», май, 1842.

** «British Association», August 1843 and «Phil. Mag.», Sept., 1843.

[Различные сообщения по вопросу о животной теплоте, о теплоте горения и химических соединений были сделаны в сочинениях Либиха (как, например, сообщение, указанное ниже в подстрочном примечании к § 18); они, естественно, касаются и вопроса об обратимости теплоты в механическую работу и не могут быть разумно объяснены какой-либо иной гипотезой, как только динамической теорией теплоты.

6. Настоящее исследование ставит себе следующие три задачи:

1) Показать, какие изменения следует внести в выводы Карно и других исследователей, пользовавшихся его методом в отношении движущей силы теплоты, если, в противоположность основной гипотезе Карно, принять за основу динамическую теорию теплоты.

2) Показать значение для динамической теории численных результатов, выведенных из наблюдений Реньо над водяным паром и доложенных около двух лет назад Обществу автором настоящего исследования одновременно с изложением теории Карно, а также показать, что если эти числа (подлежащие исправлению, когда будут получены более точные экспериментальные данные о плотности насыщенных паров) взять в связи с джоулевским механическим эквивалентом тепловой единицы, то можно получить полную теорию движущей силы теплоты в пределах температурных границ, даваемых экспериментальными наблюдениями.

3) Указать на некоторые замечательные соотношения, связывающие физические свойства всех тел, полученные на основе метода, аналогичного методу Карно, но частично основывающегося на противоположном этому методу принципе динамической теории.

ЧАСТЬ I

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ТЕОРИИ ДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ ТЕПЛА

7. Согласно очевидному принципу, однако, впервые по предложению Карно введенному в теорию движущей силы теплоты, можно только в том случае утверждать, что механическая работа получена исключительно из теплового источника, когда к концу процесса все примененные для этого тела находятся в точности в тех самых физических и механических условиях, в каких они были к началу процесса. В некоторых ясных по своей конструкции, «термодинамических машинах», как, например, в плавающем магните Фарадея, в «колесе и оси» Барлоу, приводимом во вращательное движение и производящем однообразную работу благодаря действию тока, непрерывно возбуждаемого теплотой, сообщаемой двум соприкасающимся металлическим телам, или в недавно действительно осуществленном термоэлектрическом вращающемся аппарате Марша, — указанное условие выполняется в любой момент времени. Но, с другой стороны, во всех термодинамических машинах, действующих с помощью электричества, в которых применяются прерывные гальванические токи или куски мягкого железа в различных степенях намагничения, а также во всех машинах, основанных на попеременном расширении и сжатии вещества, происходят реальные изменения в условиях примененных здесь тел; однако, в соответствии с изложенным выше принципом, эти измене-

ния должны быть строго периодическими. Серию движений, произведенных в подобной машине за период, к концу которого тела возвращаются в точности к тому состоянию, в каком они находились в начале периода, мы будем называть полным циклом его операций. Следовательно, всякий раз, когда будет итти речь «о работе, сделанной» или «о механическом эффекте, произведенном» термодинамической машиной, следует понимать, что изменения квалификации при этом не произошло, т. е. что здесь имеют в виду механический эффект, полученный либо от неизменяющейся машины, либо за один полный цикл или за некоторое число полных циклов от периодической машины.

8. Под «источником тепла» мы всегда будем подразумевать горячее тело при постоянной заданной температуре, приведенное в соприкосновение с некоторой частью машины; а когда мы будем допускать, что некоторая часть машины охлаждается (что может быть достигнуто только отнятием у нее некоторой части заключенного в ней тепла), то следует понимать, что это осуществляется путем соприкосновения ее с некоторым холодным телом, имеющим постоянную температуру, которое мы в дальнейшем будем называть холодильником.

9. Вся теория движущей силы теплоты основывается на следующих двух положениях, обязанных своим происхождением первое — Джоулю, а второе — Карно и Клаузиусу.

Положение I (Джоуль). Во всех случаях, когда равные количества механической работы получаются каким бы то ни было способом исключительно за счет теплоты или бывают израсходованы исключительно на получение тепловых действий, всегда теряются или приобретаются р а в н ы е количества теплоты.

Положение II (Карно и Клаузиус). Если какая-либо машина устроена таким образом, что при работе ее в противоположном направлении все механические и физические процессы в любой части ее движений превращаются в противоположные, то она производит ровно столько механической работы, сколько могла бы произвести за счет заданного количества тепла *любая* термодинамическая машина с теми же самыми температурами источника тепла и холодильника.

10. Первое положение, как было указано, входит в состав общего «Принципа механической работы»; оно сформулировано, вне всякого сомнения, на основании следующего рассуждения.

11. При определении количества тепла, полученного или отданного телом при каком-либо мыслимом процессе в условиях, поддающихся непосредственному наблюдению, измерение этого количества всегда может быть произведено путем установления того количества какого-либо стандартного вещества, которое может быть нагрето данным теплом или равным ему количеством тепла от одной стандартной температуры до другой; при этом доказательством равенства двух количеств тепла является их способность нагреть равные количества какого-либо вещества от некоторой температуры до одной и той же более высокой температуры. Далее, согласно динамической теории теплоты, температура вещества может быть повышена лишь путем какого-то воздействия на него, в том смысле, чтобы тепловые движения внутри его повысились, помимо изменений во взаимных расстояниях частиц

или в их расположении, которые могут сопутствовать повышению температуры. Работа, необходимая для получения всего этого механического эффекта, конечно, пропорциональна количеству вещества, нагреваемого от одной стандартной температуры до другой; следовательно, когда тело, или группа тел, или машина отдает или получает теплоту, то в действительности механическая работа, ими произведенная или ими полученная, по своему размеру в точности пропорциональна количеству тепла, ими отданному или полученному. Но работа, которую над телом производят внешние силы, работа, произведенная молекулярными силами самого тела, и величина, на которую уменьшилась половина живой силы тепловых движений его частиц, должны в общем итоге равняться произведенной телом механической работе, т. е., другими словами, механическому эквиваленту теплоты, отданной телом (последняя величина может быть положительной или отрицательной в зависимости от того, будет ли сумма этих членов положительной или отрицательной). Допустим теперь, что не произошло никакого молекулярного изменения или изменения температуры в какой бы то ни было части тела, или допустим, что по окончании цикла операций температура и физические условия оказались в точности теми, какими они были к началу цикла; тогда вторая и третья части работы, которую тело могло совершить, сводятся к нулю, и мы приходим к выводу, что теплота, им отданная или им полученная, является тепловым эквивалентом работы, произведенной над ним внешними силами или произведенной им против внешних сил; а это и есть то положение, которое требовалось доказать.

12. Доказательство второго положения основывается на следующей аксиоме: *Невозможно при помощи неодушевленного материального деятеля получить от какой-либо массы вещества механическую работу путем охлаждения ее ниже температуры самого холодного из окружающих предметов* * [2].

13. Для доказательства второго положения допустим, что существуют две термодинамические машины A и B, из которых B удовлетворяет условиям, указанным в формулировке второго предложения, и пусть, если возможно, A производит из заданного количества теплоты больше работы, чем B, когда их источники тепла и холодильники находятся при соответственно равных температурах. Тогда, в силу полной обратимости всех совершаемых ею операций, машина B могла бы работать в обратном направлении и могла бы возвращать своему источнику тепла некоторое количество тепла за счет той работы, которую она при обратном своем действии получила бы из такого же количества теплоты. Итак, если B будет работать в обратном направлении и будет возмещать источнику тепла машины A (которую мы можем предположить соответственно прилаженной к B) как раз столько тепла, сколько было заимствовано из него в течение определенного

* Если бы мы не признали эту аксиому действительной при всех температурах, нам пришлось бы допустить, что можно ввести в действие автоматическую машину и получать путем охлаждения моря или земли механическую работу в любом количестве, вплоть до исчерпания всей теплоты суши и моря или, в конце концов, всего материального мира.

периода действия машины A, то окажется, что затрачено на это было работы меньше, чем ее было получено от работы A. Таким образом, если подобные ряды прямых операций машины A и обратных — машины B, работающих совместно или отдельно, будут продолжены, то результатом этого будет непрерывное получение работы без непрерывного извлечения теплоты из источника тепла. Согласно же положению I отсюда следует, что при обратной работе машины B из холодильника должно забираться больше тепла, чем ему передается при прямой работе машины A. Далее, ясно, что можно было бы поставить дело и таким образом, чтобы машина A тратила часть своей работы на приведение в обратное движение машины B, и всю эту установку можно было сконструировать в виде автоматически действующего аппарата. Итак, в этом случае от источника тепла не отнималось бы и ему не сообщалось бы никакой теплоты, а всем прочим окружающим телам и пространствам, за исключением холодильника, можно было бы, не вступая в противоречие с каким-либо принятым ранее условием, приписать температуру, равную температуре источника тепла, какова бы ни была последняя. Мы, следовательно, имели бы автоматически действующую машину, способную непрерывно извлекать теплоту тела, окруженного другими телами с более высокой температурой и превращать эту теплоту в механическую работу.

Но последнее противоречит нашей аксиоме, и потому мы приходим к заключению, что гипотеза, допускающая, будто машина A извлекает из равного количества теплоты, взятой из источника тепла, больше механической работы, чем машина B, — является ложной. Следовательно, при определенных температурах источника тепла и холодильника никакая машина не может извлечь из данного количества введенного в нее тепла больше работы, чем машина, удовлетворяющая условиям обратимости, что и требовалось доказать [3].

14. Это положение было впервые высказано Карно, у которого оно явилось критерием совершенной термодинамической машины. Карно обосновал это положение, доказав, что отрицание его повлекло бы за собой допущение возможности создания автоматической машины, которая могла бы давать неограниченное количество механической работы без всякого источника, в виде ли теплоты, или в форме потребления материалов, или вообще каких бы то ни было физических средств; но это доказательство в основном исходит из предположения, что «в полном цикле операций» среда отдает в точности то количество тепла, какое она получает. Очень серьезное сомнение по поводу правильности этого положения, как основного принципа было высказано самим Карно, а что оно ложно в тех случаях, когда в процессе механическая работа в общем итоге не получается и не отдается, это (как я постарался выше показать) можно считать установленным вполне точно. Приходится, следовательно, считать, что первоначальное доказательство Карно совершенно отпадает, но отсюда не следует делать вывода, что самое положение ложно. И в самом деле, правильность этого положения показалась мне настолько вероятной, что я его, в сочетании с принципом Джоуля, в силу которого доказательство Карно становится несостоятельным, положил в основание исследования о движущей силе теплоты

в воздушных и паровых машинах с конечной разностью температуры и около двух лет назад пришел к выводам, содержание которых изложено во второй части доклада, представленного ныне Королевскому обществу. Приведенное выше доказательство было мною найдено только в начале настоящего года, причем доказательство положения основывается на аксиоме (§ 12), которая, я полагаю, не будет никем оспорена. Настоящее заявление я делаю не для того, чтобы провозгласить свой приоритет, так как заслуга первого обоснования этого положения на правильных принципах принадлежит целиком Клаузиусу, опубликовавшему свое доказательство данного положения в мае прошлого года, во второй части своей работы о движущей силе теплоты *. Да будет позволено мне прибавить, что я привел доказательство в том самом виде, каким оно мне представлялось до того, как я узнал, что Клаузиус изложил или доказал это положение. Вот содержание аксиомы, на которой основывается доказательство Клаузиуса.

Автоматическая машина без помощи внешнего воздействия со стороны не в состоянии передавать теплоту от одного тела к другому, находящемуся при более высокой температуре.

Легко показать, что хотя последняя аксиома и та, из которой я исходил, и отличаются друг от друга по форме, но по существу одна из них является следствием другой. Методы же обоих доказательств совершенно аналогичны методу, примененному Карно для его первоначального доказательства.

15. Полная теория движущей силы теплоты должна была бы заключаться в применении двух доказанных выше положений к любому возможному способу получения механической работы из теплоты **. До сих пор, однако, это еще не было сделано применительно к электрическому методу, по крайней мере, с точки зрения критерия совершенной машины, заключающегося во втором положении, и, вероятно, не может быть сделано без допущения некоторых ограничений; применение же первого положения было очень глубоко исследовано, а также экспериментально проверено Джоулем в его работах «О тепловых действиях магнитоэлектричества»; на нем же основывается один из его способов экспериментального определения механического эквивалента теплоты. Так, из открытых им законов образования теплоты в гальванической цепи *** следует, что когда механическая работа, приложенная

---

* «Pogg. Ann.», см. выше.

** «В настоящее время известны два, и только два, различных пути, какими механическая работа может быть получена из теплоты. Один из них заключается в изменении объема, которое испытывают тела под действием теплоты; другой — через посредство электричества» — «Изложение теории Карно», § 4 («Transactions», Vol. XVI, part. 5).

*** Теплота, выделенная за определенное время в заданной неподвижной части цепи, пропорциональна квадрату силы тока, а для различных заданных частей цепи при одной и той же силе тока количества выделенной теплоты пропорциональны сопротивлениям. Работа Джоуля, содержащая в себе доказательства изложенных законов, а также других, касающихся химических и тепловых явлений, была сообщена Королевскому обществу 17 декабря 1840 г., но не была опубликована в «Transactions» (Известиях). (См. извлечение, содержащее в себе изложение приведенных выше законов в «Phil. Mag.», т. XVIII, стр. 308). Эта работа была напечатана в «Phil. Mag.» в октябре 1841 г. (т. XIX, p. 260).

к магнитоэлектрической машине, является источником гальванизма, то теплота, произведенная в каком-либо заданном участке неподвижной части цепи, пропорциональна всей затраченной работе; а на основании доказанного им экспериментальным путем явления, что теплота образуется в любой движущейся части цепи в том же точно количестве, как если бы она оставалась неподвижной и по ней протекал бы ток той же силы, он получил возможность вывести следующие заключения:

1) теплота может быть получена при помощи работы магнитоэлектрической машины;

2) если возбужденный ток не используется ни для чего иного, как только для получения теплового эффекта, то общее количество произведенной теплоты во всех случаях строго пропорционально количеству затраченной работы.

16. Далее Джоуль * указал на удивительное открытие Пельтье, заключающееся в том, что электрический ток, идущий от висмута к сурьме, порождает холод. Он отметил, что данное явление дает нам иллюстрацию того, как можно доказать, что, когда электрический ток непрерывно питается за счет чисто теплового источника, количества теплоты, выделяемой электрическим путем в различных однородных частях цепи, являются только компенсацией потери, происходящей в соединениях (спаях) двух различных металлов, или же, что когда действие тока является исключительно тепловым, то части, не подверженные непосредственному действию теплового источника, должны отдавать ровно столько тепла, сколько они заимствуют его из источника.

17. Наконец **, когда ток, полученный за счет теплоты, приводит в действие машину и дает, таким образом, механическую работу.

---

* Примечание от 20 марта 1852 г., сделанное к повторно напечатанной в журн. «Phil. Mag.» статье Томсона о «тепловых эффектах магнитоэлектричества» и т. д., которая впервые была помещена в этом же журнале в 1843 г.

Пользуюсь этим случаем, чтобы отметить, что только недавно я познакомился с замечательным исследованием Гельмгольца о принципах механической работы («Ueber die Erhaltung der Kraft» von Dr. Helmholtz, Berlin, G. Reimer 1847), которое я впервые увидел 20 января настоящего года. Если бы я своевременно ознакомился с ним, я бы имел возможность сослаться на него как в этой работе, так и во многих других местах динамической теории теплоты, механической теории электролиза, теории электромагнитной индукции и механической теории термоэлектрических токов, в различных докладах, представленных Королевскому эдинбургскому обществу и этому журналу.—Вилл. Томсон. март 20, 1852.

** На эту мысль меня натолкнуло следующее место из письма Джоуля, полученного мною 8 июля 1847 г.: «В опыте Пельтье получения холода в спае висмута и сурьмы мы имеем пример превращения теплоты в механическую работу тока». Это место является ответом на высказанное мною замечание, что нельзя привести ни одного показания, которое свидетельствовало бы об исчезновении теплоты. Я полностью признаю теперь правильность приведенного ответа; и для того, чтобы «показание» было экспериментальным, следовало бы доказать, что в нагретом спае (или как в этом, так и в других частях цепи) израсходовано больше тепла, чем его появилось в холодном спае (и в остальной части цепи, если ток приводит в движение машину). Что дело именно в этом, я полагаю, ясно, так как соображения, изложенные в § 16 текста, являются доказанными следствиями первого основного положения; однако следует тут же отметить, что как в этом, так и во всех других случаях получения механической работы за счет чисто теплового деятеля исчезновение эквивалентного количества теплоты

то части цепи, не подверженные непосредственному действию теплового источника, выделяют теплоты меньше, чем взято из источника, на такую величину, которая в точности эквивалентна произведенной механической работе. Позднее Джоуль экспериментально доказал, что какого бы происхождения ни был ток, приводящий в движение машину, он всегда возбуждает в машине меньше теплоты по сравнению с тем количеством тепла, которое выделялось бы в неподвижном проводе равного сопротивления, т. е. на величину, эквивалентную количеству механической работы, произведенной машиною.

18. Свойство тепловых действий, полученных от равных причин, но проявляющихся совершенно различными способами, прекрасно поясняется следующим положением, заимствованным из работы Джоуля «О магнитоэлектричестве» *.

Возьмем три равных и схожих гальванических батареи, снабженных равными и схожими электродами; назовем A_1 и B_1 электроды (или провода, присоединенные к двум полюсам) первой батареи, A_2 и B_2 — соответствующие электроды второй, A_3 и B_3 — третьей. Пусть A_1 и B_1 присоединены к концам длинного неподвижного провода; A_2 и B_2 пусть присоединены к «полюсам» электролитического аппарата для разложения воды; A_3 и B_3 — к полюсам (или к борнам, как их можно было бы назвать) электромагнитной машины. Тогда, если длина провода между A_2 и B_2 и темп работы машины между A_3 и B_3 будут так подобраны, что сила тока (последний мы для простоты будем предполагать повсюду постоянным и совершенно однообразным) во всех цепях будет одинакова, то в течение любого времени в проводе между A_1 и B_1 выделится тепла больше, чем в электролитическом аппарате между A_2 и B_2, или в действующей машине между A_3 и B_3. Но если водород в электролитическом сосуде сжечь в кислороде, а всю работу машины использовать исключительно для получения теплоты (например путем непрерывного колебания ограниченной массы жидкости), то общее количество выделившейся теплоты в каждом из двух приборов оказалось бы в точности равным количеству тепла, выделившемуся в проводе между A_1 и B_1. Следует отметить, что эти положения безусловно верны, так как они являются доказуемыми последствиями основного прин-

---

было доказано только теоретически. Было бы большим достижением в деле опытной иллюстрации (или проверки для тех, кто считает последнюю необходимой) динамической теории теплоты, если бы хотя в одном случае, действительно, удалось показать исчезновение теплоты; а это может быть достигнуто, если работать на протяжении значительного температурного интервала с хорошей воздушной или паровой машиной, не давая ее работе расходоваться на трение. Как будет показано во второй части настоящей работы, никакой опыт, как бы он ни был поставлен, не может показать значительной потери теплоты без применения тел, значительно отличающихся друг от друга по своей температуре; и, например, потеря такой величины, как 0,098, т. е. около одной десятой части всей употребленной теплоты, требует, чтобы температура всех тел, участвующих в процессе, варьировала от 0 до 30°.

* В этой работе имеется ссылка на его прежнюю работу «О теплоте электролиза» (опубликованной в т. VII, части 2, второй серии «Literary and Philos. Soc. of Mach.»), в последней содержатся экспериментальные доказательства тех частей теории, в которых идет речь о химических явлениях.

ципа динамической теории теплоты, открытой Джоулем и чрезвычайно обильно поясненной и проверенной в его экспериментальных исследованиях *.

19. В совершенно точном виде оба основных положения могут быть приложены ко второму известному методу получения механической работы из теплоты. Подобное применение первого из двух положений было уже опубликовано Ранкиным и Клаузиусом. Что же касается применения второго положения, то, как показал Клаузиус в опубликованной им работе, оно представляет собой простое воспроизведение (в их первоначальном виде) соображений Карно об отношении между полученной механической работой и тепловыми обстоятельствами, послужившими источником этой работы, применительно к машине, в которой происходит расширение работающего вещества и действующей в бесконечно малом температурном интервале.

Ниже приведено наиболее простое, как мне представляется, толкование последствий первого положения применительно к данному случаю, представляющее собою только модификацию аналитического выражения аксиомы Карно о постоянстве теплоты; толкование это, приведенное в моей прежней работе **, требует для своего обоснования применения аксиомы Джоуля, а не Карно.

20. Представим себе, что масса *** какого-нибудь вещества, занимающего объем v, при равномерном во всех направлениях давлении p и при температуре t, расширяется до объема $v + dv$ при одновременном повышении температуры до $t + dt$. Количество работы, которую масса при этом произведет, будет равно

$$p\,dv,$$

а количество теплоты, которое должно быть ей сообщено для повышения ее температуры до $t + dt$ во время ее расширения, можно выразить через

$$M\,dv + N\,dt.$$

---

* (Примечание от 20 марта 1852 г., сделанное к этой статье при повторном напечатании ее в «Phil. Mag.»).

Я недавно встретил следующее место в либиховской «Animal Chemistry» изд. 3, Лондон, 1846, стр. 43), где упомянута, если не полностью изложена, динамическая теория теплоты как горения, так и гальванической батареи: «Когда мы зажигаем огонь под паровой машиной и используем полученную силу для добывания теплоты путем трения, то совершенно невозможно, чтобы полученная таким путем теплота оказалась когда-нибудь больше той теплоты, которая понадобилась для нагревания котла; а когда мы пользуемся гальваническим током для получения теплоты, то количество выделившейся теплоты никогда ни при каких обстоятельствах не может оказаться больше того количества, какое мы могли бы получить при сожжении цинка, который был растворен в кислоте».

Работа д-ра Томсона Вудса «О теплоте химического соединения», напечатанная в минувшем октябре в «Phil. Mag.», содержит в себе самостоятельное и прямое экспериментальное доказательство изложенного здесь в тексте положения по вопросу о сравнительном тепловом действии гальванического тока в неподвижном металлическом проводе и в электролитическом сосуде для разложения воды. — Вилльям Томсон 20 марта 1852.

** «Изложение теории Карно», прим. к § 26.

*** Она может содержать в себе части, состоящие из различных веществ или из одного и того же вещества, но в различных состояниях, при условии, однако, чтобы во всех частях температура была одинаковой (См. ниже, ч. III, § 53–56).

Механический эквивалент этой величины равен

$$J(M\,dv + N\,dt),$$

где J обозначает механический эквивалент единицы теплоты. Отсюда величина всей внешней работы, выраженная в механических мерах, составит:

$$(p - JM)\,dv - JN\,dt\ [4].$$

Следовательно, величина всей внешней работы, произведенной при конечном расширении массы, сопровождаемом непрерывным изменением температуры, составит в механических единицах

$$\int \{(p - JM)\,dv - JN\,dt\};$$

при этом мы должны предполагать, что t изменяется вместе с v, представляя собою действительную температуру вещества в каждый момент времени; а интегрирование по отношению к v должно быть произведено в пределах, соответствующих первоначальному и окончательному объемам. Теперь, если спустя соответствующий период времени, объем и температура вернутся к тем значениям, какие они имели в начале процесса, то хотя, по предположению, они в течение всего истекшего времени и подвергались изменению, тем не менее, в силу первого положения, вся внешняя работа должна равняться нулю; а отсюда следует, что

$$(p - JM)\,dv - JN\,dt$$

должно быть дифференциалом функции двух независимых переменных, т. е. мы должны иметь

$$\frac{d(p - JM)}{dt} = \frac{d(-JN)}{dv}. \tag{1}$$

Последнее представляет собой только аналитическое выражение условия, что приведенный выше интеграл должен быть равен нулю всякий раз, когда начальные и конечные значения v и t соответственно равны.

Принимая во внимание, что J является абсолютной постоянной величиной, мы можем полученный выше вывод представить в следующем виде:

$$\frac{dp}{dt} = J\left(\frac{dM}{dt} - \frac{dN}{dv}\right). \tag{2}$$

Это уравнение выражает в очень понятной форме применение первого основного положения к тепловым и механическим условиям любого вещества, находящегося под одинаковым во всех направлениях давлением, и подверженного каким угодно изменениям температуры, объема и давления.

21. Соответствующее применение второго основного положения просто выражается уравнением

$$\frac{dp}{dt} = \mu M\ [5] \tag{3}$$

где μ обозначает величину, названную «функцией Карно»; последняя, при любой заданной температуре, имеет абсолютное значение, равное

для всех веществ, но при изменении температуры это значение изменяется по закону, который может быть определен только опытным путем. Для того чтобы доказать это положение, следует прежде всего отметить, что положение II не может быть верно для любого случая, где температура холодильника бесконечно мало отличается от температуры нагревателя, без того, чтобы оно было верно во всех вообще случаях. Далее, если вещество, во-первых, сначала расширяется от v до $v + dv$ при постоянной температуре t, далее, во-вторых, продолжает расширяться без отдачи и без поглощения тепла до тех пор, пока его температура понизится на бесконечно малую величину до $t - \tau$, затем, в-третьих,—сжимается при постоянной температуре $t - \tau$ настолько (фактически на величину, отличающуюся от dv только на бесконечно малую второго порядка), что когда, в-четвертых, его объем дальше уменьшается до v без отдачи или потери теплоты веществом, то температура его становится равной в точности t; следовательно, данная масса вещества представляет собой как бы термодинамическую машину, удовлетворяющую условию Карно о полной обратимости. Отсюда, согласно положению *II*, следует, что при первой операции оно должно за счет поглощенной теплоты произвести ровно столько же работы, сколько ее произвело бы любое другое вещество, подвергнутое аналогичному изменению в тех же температурных пределах. Но, очевидно, $\frac{dp}{dt}\,\tau\,dv$ [6] представляет собою всю работу, произведенную на протяжении всего цикла, а $M\,dv$ (при определении M, данном в § 20) — количество теплоты, поглощенной во время первой операции. Следовательно, значение

$$\frac{\frac{dp}{dt}\,\tau \cdot dv}{M\,dv}, \quad \text{или} \quad \frac{\frac{dp}{dt}}{M}\,\tau$$

должно быть равным для всех веществ, при равных t и τ; или же, так как τ входит здесь только в качестве множителя, мы должны иметь

$$\frac{\frac{dp}{dt}}{M} = \mu, \tag{4}$$

где величина μ зависит исключительно от t; отсюда мы получаем то положение, которое и требовалось доказать *.

22. Чрезвычайно важная теорема, гласящая, что $\frac{\frac{dp}{dt}}{M}$ должно иметь одно и то же значение для всех веществ, была впервые дана Карно (хотя и не в таких точно терминах) и была им доказана на основе

---

* (Примечание от 9 ноября 1881 г.) Подстановка $\frac{dp}{dt}$ из (2) в (4) дает чрезвычайно удобную и важную формулу:

$$\frac{J\begin{pmatrix} dM & dN \\ dt & dv \end{pmatrix}}{M} = \mu. \tag{4'}$$

нятых им принципов. Мы теперь убедились, что правильность этой
ремы может быть обоснована и без допущения неверной части его
инципов. Следовательно, все выводы самого Карно, а также выводы,
анные другими из его теории, связанные только с уравнением (3),
ребуют никаких изменений, если стать на точку зрения динами-
кой теории теплоты. Значит, и все выводы, содержащиеся в частях I,
и III Добавления к моему «Изложению теории Карно», а также
явившейся вслед за ней в «Transactions» работе моего старшего брата
главленной «Теоретические соображения об эффекте давления при
ижении точки замерзания воды», сохраняют полную силу. Итак,
видим, что данное Карно выражение для механической работы,
лучаемой от заданного количества теплоты с помощью совершенной
шины, в которой разность температур бесконечно мала, действитель-
представляет собою максимальную величину той работы, которая
бще могла бы быть получена при данных обстоятельствах. Конечно,
ктически последняя составляет только бесконечно малую часть
ханического эквивалента затраченной теплоты; остальное же пред-
авляет собой безвозвратную потерю для человека: оно, следователь-
«теряется» хотя и не «уничтожается».

23. С другой стороны, выражение для механической работы, ко-
рая может быть получена от данного количества теплоты, взятой
шиной от нагревателя «заданной температуры, когда интервал
мпературы между нагревателем и холодными частями машины, или хо-
дильника», является конечным, чрезвычайно существенно отли-
ется от выражения Карно, поскольку в данном случае от конечного
личества теплоты, поступающей в машину, получается и конечное
личество работы, т. е. конечная часть всего количества теплоты дол-
на быть превращена в механическую работу. Вывод последнего
ражения с численными обозначениями, основанными на числах,
веденных из наблюдений Реньо над парами воды и приведенных
табл. I и II моей прежней работы, составляет вторую часть настоящего
следования.

ЧАСТЬ II

О ДВИЖУЩЕЙ СИЛЕ ТЕПЛОТЫ ПРИ КОНЕЧНЫХ РАЗНОСТЯХ ТЕМПЕРАТУРЫ.

24. Требуется определить количество работы, которую произве-
совершенная машина за счет определенного количества теплоты H,
лучаемой ею из нагревателя, имеющего некоторую температуру T,
и лишнюю теплоту машина отдает холодильнику, имеющему более
кую температуру.

25. Мы можем предположить, что наша машина состоит из беско-
но большого числа совершенных машин, из которых каждая рабо-
при бесконечно малой разности температур; машины расположе-
рядами и таким образом, что нагревателем первой машины является
ый нагреватель холодильника и последней машины является дан-
холодильник, а холодильниками каждой машины является нагре-
ель следующей за ней машины. Каждая из машин будет в течение

любого периода времени отдавать своему холодильнику меньше тепла по сравнению с количеством, взятым ею из нагревателя, на величину, равную эквиваленту произведенной ею механической работы. Следовательно, если t и $t + dt$ обозначают соответственно температуры холодильника и нагревателя одной из промежуточных машин и если q обозначает количество теплоты, отдаваемое этой машиной своему холодильнику за некоторое время, а $q + dq$ — количество тепла, которое она берет за то же время от нагревателя, то, согласно положению I, количество работы, произведенной ею за данное время, составит Jdq, согласно же формулировке положения II, выведенной в § 21, оно будет равно $q\mu\, dt$. В силу этого мы должны иметь:

$$Jdq = q\mu\, dt.$$

Отсюда, допустив, что количество тепла, взятого за рассматриваемый промежуток времени от первого нагревателя, равно H, мы путем интегрирования получаем:

$$\lg \frac{H}{q} = \frac{1}{J} \int_t^S \mu\, dt.$$

Но значение q при $t = T$ представляет собою окончательный избыток тепла, переданный холодильнику, находящемуся при температуре T, и, следовательно, если последнее обозначить через R, мы получаем:

$$\lg \frac{H}{R} = \frac{1}{J} \int_T^S \mu\, dt^{[7]}, \tag{5}$$

откуда выводим:

$$R = He^{-\frac{1}{J}\int_T^S \mu dt} \tag{6}$$

Далее, количество всей произведенной работы равно механическому эквиваленту утраченной теплоты; следовательно, если последний обозначить через W, мы имеем

$$W = J(H - R), \tag{7}$$

а, стало быть, с помощью (6), получаем:

$$W = JH\left|1 - e^{\frac{1}{J}\int_T^S \mu\, dt}\right. \tag{8}$$

О МЕХАНИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ ЛУЧИСТОЙ ТЕПЛОТЫ ИЛИ СВЕТА; О ВЛАСТИ ОДУШЕВЛЕННЫХ СУЩЕСТВ НАД МАТЕРИЕЙ; О ПОЛЕЗНЫХ ДЛЯ ЧЕЛОВЕКА ИСТОЧНИКАХ МЕХАНИЧЕСКОЙ РАБОТЫ *

О МЕХАНИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ ЛУЧИСТОЙ ТЕПЛОТЫ ИЛИ СВЕТА

Настоящее сообщение предполагает правильность волновой теории лучистой теплоты и света, согласно которой свет есть не что иное, как лучистая теплота, периоды колебания которой расположены в определенных пределах. «Химические лучи», лежащие за фиолетовым концом спектра, состоят из волнообразных колебаний, происходящих в более короткие периоды, чем колебания самого короткого видимого фиолетового света, т. е. чаще, чем, примерно, 800 миллионов миллионов раз в 1 сек. Периоды колебания видимого света лежат между указанным пределом и другим, примерно вдвое большим, который соответствует крайнему видимому красному свету. Колебания темной лучистой теплоты за красным концом спектра происходят еще медленнее; наиболее медленные колебания, существование которых доказано до сих пор экспериментальным путем, происходят, примерно, около 80 миллионов миллионов раз в 1 секунду.

Повышение температуры, вызванное в теле падающим на него лучистым теплом, представляет собой механический эффект динамического вида, так как сообщение теплоты телу сводится к возбуждению или увеличению определенных движений его частиц. Согласно данной Пуллье оценке количества тепла, излучаемого солнцем за известное время, и на основе джоулевского механического эквивалента единицы теплоты получается, что выраженное в механических единицах количество солнечной теплоты, падающей перпендикулярно на площадь в 1 кв. фут, за пределами земной атмосферы составляет около 84 футо-фунтов в 1 секунду [8].

От солнечной лучистой теплоты может быть получена механическая работа статического вида, если ее использовать в качестве источника тепла в термодинамической машине. Рассчитали, что в течение одного теплого летнего дня в нашей стране можно было бы получить около 556 футо-фунтов в 1 сек. обычной механической работы или, примерно, работу «одной лошадиной силы» от подобной машины, которая имела бы 1800 кв. футов поверхности для усвоения солнечной теплоты; однако размеры движущихся частей этой машины по необходимости должны были бы иметь столь большие размеры, что на практике это создало бы непреодолимые препятствия на пути к рациональному использованию ее в экономическом отношении.

---

* Из «Proceedings of the Royal Society of Edinburgh», Febr , 1852.

Химические действия света относятся к разряду механической работы статического вида; соображения, аналогичные тем, которые были высказаны и экспериментально подтверждены Джоулем для случая электролиза, приводят к заключению, что при осуществлении этих явлений должна происходить потеря теплового эффекта в лучистом тепле или в свете, поглощаемом участвующими в процессе телами; потеря эта должна быть равна тепловому эквиваленту механической работы, производимой против сил химического сродства.

Восстановление углерода и водорода из углекислоты и из воды, производимое действием солнечного света в зеленых частях растений, представляет собой (как установил автор, это было высказано Гельмгольцем * в 1847 г.) механическую работу лучистой теплоты. В результате этого действия растения вырабатывают горючие вещества, поэтому величина этой работы в механических единицах может быть установлена, если определить количество теплоты, выделяющейся при сгорании растения, и полученный результат помножить на механический эквивалент единицы теплоты. Если принять приведенную в «Сельскохозяйственной химии» Либиха оценку годовой продукции сухого хвойного леса в 2600 фунтов с 1 гессенского акра или 26 910 кв. футов лесной площади (что в механических единицах, повидимому, не на много разнится от приведенных в том же исследовании оценок любой иной продукции, снимаемой с обработанной земли), и если в качестве очень грубой оценки количества теплоты сгорания единицы массы сухого хвойного леса принять 4000 стоградусных единиц теплоты, то, по расчетам автора настоящего сообщения, средняя годовая продукция с 1 кв. фута земли, выраженная в механических единицах, составит 550 000 футо-фунтов (что соответствует работе 1 *л. с.* в течение 1000 сек. Исходя из широты места в 50°34′ (такова широта Гессена), автор определил размер солнечной теплоты, выраженной в механических единицах, которая приходилась бы в год на 1 кв. фут, если бы в атмосфере никакого поглощения тепла не происходило, в 530 000 000 футо-фунтов. Отсюда он приходит к выводу, что, повидимому, значительно более одной тысячной солнечной теплоты, фактически падающей на растения, превращается в механическую работу.

Когда световые колебания действуют таким образом во время роста растений и, работая против сил химического сродства, отделяют горючие вещества от кислорода, они должны терять *живую силу* в количестве, соответствующем механической работе, произведенной ими в указанном направлении. Следовательно, во время роста растений известные количества солнечной теплоты фактически теряются, но при этом эквивалент статической механической работы накопляется в органических веществах, а при сжигании последних он может быть снова преобразован в теплоту. Фактически все тепло от огня, добываемого при сжигании растущего из года в год леса, представляет собою преобразованную солнечную теплоту.

В настоящей статье мы исходим из предположения, что процесс превращения лучистой теплоты в механическую работу подчиняется

* «Ueber die Erhaltung der Kraft» von Dr. Helmholtz. Berlin, 1847.

принципу Карно; предполагается возможная связь этого принципа с обстоятельствами, касающимися качества лучистой теплоты или цветности света), необходимого для поддержания роста растений.

О ВЛАСТИ ОДУШЕВЛЕННЫХ СУЩЕСТВ НАД МАТЕРИЕЙ

На вопрос, «могут ли одушевленные существа приводить в движение материю в силу самопроизвольной, им одним свойственной, способности совершать механическую работу», следует дать отрицательный ответ, исходя из хорошо обоснованной теории животной теплоты и движения, объясняющей эти последние химическим действием (преимущественно окислением или сгоранием при низких температурах), производимым пищею. Основной целью настоящей статьи является установить связь этой теории с динамической теорией теплоты. Прежде всего следует еще раз отметить, что оба явления, т. е. как животная теплота, так и поднятие тяжестей или преодоление препятствий, представляют собой механическую работу химических сил, действующих во время соединения пищи с кислородом. Первое из них является динамической механической работой, сводящейся к возбуждению тепловых движений, второе же представляет собой механическую работу статического вида. Общая сумма этих работ, произведенных телом животного за какое-нибудь время, исчисленная в механических единицах, должна равняться механическому выражению работы, произведенной за то же время химическими силами. Следовательно, когда животное поднимается в гору или работает против сил сопротивления, то им вырабатывается тепла меньше того количества, которое могло бы быть получено за счет окисления пищи, на величину, равную тепловому эквиваленту производимой им механической работы. Согласно оценке, произведенной Джоулем, выходит, что от одной четверти до одной шестой части механического эквивалента окисления всей пищи, потребляемой лошадью, может быть изо дня в день использовано для подъема тяжестей.

Но так как окисление потребляемой пищи является в действительности далеко не полным, то, следовательно, в форме тепла отдается меньше пяти шестых, а может быть, даже меньше трех четвертей того количества тепла, которое могло бы быть получено от химического действия пищи, фактически поступающей в тело животного. Аналогичная оценка, исходящая из того же принципа, но основанная на очень несовершенных данных, была произведена автором настоящего сообщения по вопросу о соотношении между тепловыми и нетепловыми механическими эффектами, происходящими у работающего человека. При этом выяснилось, что у человека, поднимающегося в гору в течение 8 час. в день, вероятно, около одной шестой части всей работы химических сил, возникающих вследствие окисления пищи, принимаемой им в течение 24 час., уходит на поднятие тяжести собственного тела; человека же, занятого в течение 6 час. такой работой, как качание насоса, примерно около четверти части всей работы химических сил тратится на преодоление внешних сопротивлений. В первом случае выделяется в форме животного тепла не более пяти шестых, а во втором — не более трех четвертей термического эквивалента всей хими-

ческой работы, произведенной в общей сложности за все 24 часа; если же взять исключительно часы работы, то за это время количества выделенной теплоты должны составить еще меньшие пропорции к тепловому эквиваленту химических сил, фактически действующих в течение этих периодов времени. Получается любопытный вывод, что при подъеме в гору животное должно было бы заметно меньше согреваться, чем при спуске, если бы только в первом случае дыхание его не было более интенсивным, чем во втором.

Остановимся еще на применении к данному вопросу принципа Карно и открытий Джоуля в области теплоты электролиза и тепловых действий магнитоэлектричества. Согласно им, представляется почти достоверным, что когда животное работает против сил сопротивления, то здесь не происходит *превращения теплоты во внешнюю механическую работу*, а полный тепловой эквивалент химических сил *никогда не отдается*; другими словами, следует считать, что тело животного работает не как *термодинамическая машина*. Представляется очень вероятным, что химические силы производят внешнюю механическую работу через посредство электричества.

Без дальнейших опытов и наблюдений нельзя с достоверностью судить о том, какими путями в теле животного из внутренних химических сил получаются внешние механические действия; однако можно с полной уверенностью утверждать о существовании отношения механической эквивалентности между работой, произведенной химическими силами, и окончательными механическими действиями, источником которых они послужили, будь это только теплота, или только частью теплота, а частью — преодоление внешних препятствий. Однако, какова бы ни была природа этих путей, собственное сознание показывает каждому из нас, что они, до известной степени, подчинены указанию нашей воли.

Выходит, следовательно, что одушевленные существа обладают способностью очень быстро прилагать к определенным подвижным частицам вещества внутри своего тела особые силы, под действием которых движение этих частиц получает должные направления, необходимые для осуществления желаемых механических действий [9].

О ПОЛЕЗНЫХ ДЛЯ ЧЕЛОВЕКА ИСТОЧНИКАХ МЕХАНИЧЕСКОЙ РАБОТЫ

Люди могут получать механическую работу для собственных нужд, либо работая лично и заставляя работать на себя животных, либо используя для этой цели природную теплоту, тяжесть падающих твердых масс, естественное течение воды и воздуха, а также теплоту, или гальванические токи, или иные механические действия, получаемые с помощью химических соединений: других каких-нибудь способов мы в настоящее время не знаем. Следовательно, все источники, из которых человек может извлечь механическую работу, принадлежат к тому или иному из следующих классов:

I. Пища животных.

II. Природная теплота.

III. Твердые вещества, находящиеся на возвышенных местах.

IV. Природные течения воды и воздуха.

V. Природные горючие вещества (лес, уголь, угольный газ, масла, болотный газ, алмаз, природная сера, природные металлы, метеорное железо и др.).

VI. Искусственные горючие вещества (расплавленные или разложенные электролитическим путем металлы, водород, фосфор и др.).

В настоящем сообщении сведены факты, известные из естественной истории и из физики, с указанием источников, из которых эти запасы получили свою механическую энергию, для того чтобы сформулировать нижеизложенные общие выводы.

1. *Теплота, излучаемая солнцем* (солнечный свет также охватывается этим выражением), *является главным источником механической работы, полезной для человека**. От нее происходит вся механическая работа, получаемая с помощью рабочих животных, водяных мельниц, приводимых в движение реками, паровых машин [и] гальванических машин [и, по крайней мере, часть механической работы, получаемой с помощью] ветряных мельниц, а также парусов кораблей (не подгоняемых пассатными ветрами) **.

2. Движение земли, луны и солнца и их взаимное притяжение представляет собой важный источник возможной механической работы. [Все это, но, главным образом, конечно] вращательное движение земли является источником механической работы водяных колес, приводимых в движение приливом и отливом. [Столь широко применяемый механический эффект приведения в движение парусных кораблей с помощью пассатных ветров следует частично, если не преимущественно, отнести за счет вращательного движения земли, а частично — за счет солнечной теплоты].

3. Другие известные источники механической работы, полезные для человека, либо земные, т. е. принадлежащие земле и могущие быть использованными без участия каких-либо внешних тел, либо метеоритные, т. е. принадлежащие телам, попавшим на землю из внешнего пространства. Земные источники, как горные каменоломни и копи, теплота горячих ключей, сжигание природной серы, может быть также сжигание всех неорганических природных горючих, действительно используются, но получаемая от них механическая работа очень незначительна по сравнению с той, которая получается из источников, принадлежащих к указанным выше двум группам. Метеоритные источники, в состав которых входит лишь теплота только что упавших на землю метеоритных тел, и сжигание метеоритного железа, не могут быть отнесены к числу источников, имеющих практическое значение для человека.

* Общий вывод, аналогичный настоящему, был опубликован в 1833 г. сэром Джоном Гершелем (см. его «Астрономию», изд. 1849 г., § 399).

** Примечание от 1 июня 1882 г. Приведенные здесь выводы 1 и 2 в первоначально опубликованной редакции содержали существенную динамическую ошибку, которую я первый обнаружил и исправил в своей прошлогодней речи в секции А Британской ассоциации в Нью-Йорке. [Здесь параграфы воспроизведены в первоначальной их редакции, но соответствующими знаками, чтобы отметить необходимые исправления. Зачеркнутые Томсоном слова заключены нами в квадратные скобки. (*Прим. перев.*)].

О ПРОЯВЛЯЮЩЕЙСЯ В ПРИРОДЕ ОБЩЕЙ ТЕНДЕНЦИИ К РАССЕЯНИЮ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ *

Настоящее сообщение имеет целью обратить внимание на замечательные последствия, которые вытекают из положения Карно, что при переносе тепла от одного тела к другому, находящемуся при более низкой температуре, если этот процесс осуществляется какими-либо методами, не удовлетворяющими установленному им критерию «совершенной термодинамической машины», происходит общая потеря механической энергии, которая может быть использована человеком. Мы остановимся здесь на этом вопросе, причем будем исходить из новых оснований, покоящихся на динамической теории теплоты. Так как почти достоверно, что только творческая сила [10] может создавать и уничтожать механическую энергию, то поэтому упомянутая выше «потеря» не может быть полным уничтожением, но должна представлять собою какое-то преобразование энергии **. Для того чтобы объяснить характер этого преобразования, представляется удобным, прежде всего, распределить запасы механической энергии на два класса — на статическую энергию и на динамическую. Некоторый груз, расположенный на определенной высоте, который может опускаться и по желанию произвести работу, наэлектризованное тело, известное количество топлива — все это содержит в себе запасы механической энергии статического вида. Массы движущегося вещества, объем пространства, через которое проходят волны света или лучистой теплоты, тело, частицы которого находятся в тепловом движении (т. е. не бесконечно холодное), содержат в себе запасы механической энергии динамического вида.

Ниже приведены положения, касающиеся вопроса об уменьшении механической энергии в данном запасе и о возвращении ее к первоначальному состоянию. Эти положения являются необходимыми следствиями следующей аксиомы: «Невозможно при помощи неодушевленного материального деятеля получить от какой-либо массы вещества механическую работу путем охлаждения ее ниже температуры самого холодного из окружающих предметов» (Динамическая теория теплоты, § 12 [11]).

1. Когда теплота получается с помощью обратимого процесса (так что затраченная при этом механическая энергия может быть *возвращена* к первоначальному своему состоянию), происходит также и переход некоторого количества тепла от холодного тела к теплому; это количество составляет, по отношению ко всему количеству созданной теплоты, определенную пропорцию, зависящую от температуры обоих тел.

---

* «Proceed. of the Royal Society», April 1852 and «Phil. Mag.», Oct. 1852.

** См. прежнюю работу автора «О динамической теории теплоты».

2. Когда теплота получается с помощью необратимого процесса (например трения), происходит *расточение* механической энергии, и полное *возвращение* ее к первоначальному состоянию невозможно.

3. Когда теплота рассеивается путем *проводимости*, происходит *расточение* механической энергии, и полное *возвращение* ее к первоначальному состоянию невозможно.

4. Когда лучистая теплота или свет каким-либо образом поглощаются, за исключением случая роста растений, или химического действия, происходит *расточение* энергии, и полное *возвращение* ее к первоначальному состоянию невозможно.

В связи со вторым положением рассмотрим следующий вопрос: *как велика потеря работы, развиваемой паром при прохождении через узкие трубки, компенсируемая, с точки зрения экономии машины, теплотой* (содержащей в себе точный эквивалент механической энергии), *получающейся вследствие трения?* Ответ на этот вопрос мы получим в следующем виде.

Пусть S обозначает температуру пара (она почти одна и та же в котле, в паропроводной трубке и в цилиндре до того момента, когда в последнем начинается расширение); пусть T — температура холодильника, μ — значение функции Карно при температуре t и R — значение

$$-\frac{1}{J}\int_T^S \mu\, dt$$

Тогда $(1-R)w$ [12] представляет наибольшее значение механической работы, которая может быть при этих условиях добыта из количества теплоты w/J, полученной за счет работы трения w как при прохождении пара через трубки и впускные отверстия, так и при движении любых твердых тел или жидкостей в какой-либо части машины. Остальная часть Rw полностью и безвозвратно теряется, если только теплота, выделяемая холодильником, как-либо не используется. Как было доказано, в лучших паровых машинах величина $(1-R)$ не превышает одной четверти, откуда мы должны сделать вывод, что даже в них совершенно теряется, по меньшей мере, три четверти работы, потраченной на трение.

В связи с положением III поставим вопрос о количестве работы, которое может быть произведено при выравнивании температуры во всех частях твердого тела, в котором сначала имело место определенное заданное неравномерное распределение температуры при условии, что это может быть выполнено при посредстве совершенной термодинамической машины, при отсутствии теплопроводности. Если t — первоначальная температура (определенная по произвольной шкале) в какой-либо точке xyz твердого тела, T — окончательная общая температура и C — теплоемкость единицы объема твердого тела, то искомая механическая работа должна быть равна выражению:

$$J\int\int\int c\,(t-T)\,dx\,dy\,dz,$$

представляющему просто механический эквивалент исчезнувшего количества теплоты. Следовательно, задача сводится теперь к определению T.

Для последней было найдено следующее значение:

$$T = \frac{\iiint e^{-\frac{1}{J}\int_0^t \mu\, dt} c t\, dx\, dy\, dz}{\iiint e^{-\frac{1}{J}\int_0^t \mu\, dt} c\, dx\, dy\, dz} \quad [13].$$

Если принятая система термометрии такова *, что $\mu = \frac{J}{t+\alpha}$, т. е. если мы условимся называть $J/\mu - \alpha$ температурой того тела, для которого μ представляет значение функции Карно (α и J — постоянные числа), то указанное ранее выражение преобразуется к следующему виду:

$$T = \frac{\iiint c\, dx\, dy\, dz}{\iiint \frac{c}{t+\alpha} dx\, dy\, dz} - \alpha.$$

Исходя из приведенных выше положений и на основании известных фактов, касающихся свойств животных и растительных тел, сделаны следующие общие выводы.

1. В материальном мире существует в настоящее время общая тенденция к расточению механической энергии.

2. Восстановление механической энергии в ее прежнем количестве без рассеяния ее в более чем эквивалентном количестве не может быть осуществлено при помощи каких бы то ни было процессов с неодушевленными предметами и, вероятно, также никогда не осуществляется при помощи организованной материи, как наделенной растительной жизнью, так и подчиненной воле одушевленного существа.

3. В прошлом, отстоящем на конечный промежуток времени от настоящего момента, земля находилась и спустя конечный промежуток времени она снова очутится в состоянии, непригодном для обитания человека; если только в прошлом не были проведены и в будущем не будут предприняты такие меры, которые являются неосуществимыми при наличии законов, регулирующих известные процессы, протекающие ныне в материальном мире [14].

---

* Согласно «гипотезе Майера» эта система совпадает с той, при которой под равными разностями температур понимают такие разности, которым у одной и той же массы воздуха при постоянном давлении соответствуют равные разности объема при условии, что J — механический эквивалент единицы теплоты, α — коэффициент расширения воздуха.

ПРИМЕЧАНИЯ А. К. ТИМИРЯЗЕВА

Виллиам Томсон (впоследствии лорд Кельвин

Родился в Бельфасте 26 июня 1824 г. Умер 17 декабря 1907 г. Первоначальное образование получил дома, под руководством отца — преподавателя математики. Когда Виллиаму было всего 8 лет, его отец переехал в Глазго. Десяти лет отроду Томсон вступил в число студентов Глазговского университета.

Вскоре после вступления в университет он напечатал свое первое исследование по теории теплопроводности. Шестнадцатилетним юношей его отправил отец в Кэмбридж для подготовки к профессорской деятельности. В 1846 г. он получает кафедру физики в университете в Глазго (ему было тогда 22 года) и занимает эту кафедру до 1899 г., т. е. пятьдесят три года). В 1892 г. он получил титул лорда Кельвина (Кельвин — название речки, протекающей вблизи университета в Глазго, с которым была связана почти вся жизнь Виллиама Томсона; биографы его передают, что он сам себе придумал это имя!). Количество научных трудов Томсона необыкновенно велико. Ему принадлежат капитальнейшие работы в области теории электричества; он, несомненно, является одним из основателей второго начала термодинамики. Ему принадлежит конструкция абсолютного и квадрантного электрометра, а также ряд интереснейших работ в области теории света. Отличительной особенностью Томсона-Кельвина является сочетание теории и практики. Наряду с капитальнейшими работами в области теоретической физики ему принадлежит громадное число технических конструкций. Он разработал, например, теоретически вопрос о трансатлантическом кабеле и передаче сигналов по кабелю и в то же время спроектировал все необходимые инструменты для трансатлантического телеграфа.

Долгое время он был членом Глазговского городского совета, где занимался исключительно техническими вопросами до усовершенствования водопровода и канализации включительно.

---

[1] В эту пору, как мы видим, различие между силой и работой было еще недостаточно точно выражено. В приведенных в настоящем сборнике работах Клаузиуса различие между силой и работой проводится вполне определенно.

[2] Выраженная в приведенной аксиоме и в особенности в примечании мысль теперь часто формулируется как принцип невозможности построения вечного двигателя второго рода (perpetuum mobile второго рода). В формулировке аксиомы заслуживает внимания уступка, сделанная реакционному течению витализма.

[3] В настоящее время второй принцип термодинамики часто формулируется как принцип, устанавливающий невозможность вечного двигателя второго рода. С помощью этого принципа можно доказать, что не может быть тепловой машины, которая давала бы более высокий коэфициент полезного действия, чем машина Карно. В самом деле, пусть машина Карно, работающая между температурами T_1 и T_2, в качестве рабочего вещества использует идеальный газ. Тогда (Клаузиус, настоящий сборник, стр. 137) $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$, где Q_1 — количество тепла, взятое у нагревателя, и Q_2 — количество тепла, отданное холодильнику. Пусть между теми же температурами работает другая машина, которая имеет больший коэфициент полезного действия, и пусть она берет у нагревателя Q_1, и отдает холодильнику Q_2'. Пусть цикл в первой машине выбран так, что $Q_2 = Q_2'$. Это всегда можно сделать, регулируя расширение Клаузиуса

$$Q_2 = RT_2 \lg \frac{V_4}{V_3}.$$

Заставим вторую машину давать работу за счет тепла, а первую — превращать работу в тепло. Тогда нагреватель отдаст $Q_1' - Q_1$, холодильник ничего не получит и не отдаст, и в результате будет выигрыш в работе $W' - W = Q_1 - Q_1 - Q_2' + Q_2 = Q_1' - Q_2$.

Если есть выигрыш в работе, т. е. $Q_1' > Q_1$, то это значит, что мы имеем периодически действующую машину, действие которой сводится к заимствованию тепла из нагревателя и полному превращению этого тепла в работу, т. е. мы получаем perpetuum mobile второго рода. Такой случай невозможен, остается возможной потеря работы $W' - W = Q_1' - Q_1 < 0$. Если вторая машина обратима, то, заставив вторую машину итти в обратном направлении, а первую — в прямом, т. е., если первая будет превращать тепло в работу, то неравенство изменится, и мы опять получим perpetuum mobile. Таким образом, если вторая машина обратима ($W' = W$ и $Q_1' = Q_1$), то коэфициент полного действия остается у второй машины такой же, как у машины Карно.

Для необратимой машины $W' - W = Q_1' - Q_1 < 0$ возможно, так как превращение работы всецело в тепло возможно. Приведенное нами рассуждение эквивалентно рассуждению Томсона, о котором речь идет в тексте.

[4] Необходимо отметить, что терминология у Томсона отличается от принятой теперь. Выражение $(p - JM)dv - JN\,dt$ представляет собою то, что мы называем полной энергией системы (ср. след. примечание). Точно так же отличается и выбор знака.

[5] Доказательство дается несколькими строками ниже.

[6] Приводимое выражение представляет собой площадь на диаграмме, изображающую бесконечно малый замкнутый цикл.

[7] Если функция Карно имеет вид: $\frac{J}{t+273}$ (ср. следующую статью Томсона о рассеивании энергии, стр. 180), то уравнение (5) принимает вид:

$$\lg \frac{H}{R} = \frac{1}{J} \Big|_T^S J \lg (t+273),$$

или, заменяя абсолютные температуры $273 + S = T_1$ и $273 + T = T_2$, получаем:

$$\lg \frac{H}{R} = \lg \frac{T_1}{T_2}.$$

Откуда находим:

$$\frac{H}{T_1} = \frac{R}{T_2},$$

т. е. обычную формулировку второго принципа по Клаузиусу.

[8] В настоящее время установлено, что количество энергии, падающее в 1 мин. на 1 $см^2$, перпендикулярно солнечным лучам, на пределе земной атмосферы, или так называемая «солнечная постоянная», равно 1,95 малых калорий.

[9] Речь может итти только о том, когда и в каком количестве расходуется запас энергии, которым располагает организм. Организм не может создавать энергии, — он черпает ее только из пищи.

[10] Яркий пример характерного для английских ученых стремления «связать» науку с религиозными предрассудками.

[11] В этих словах видна некоторая уступка виталистическим предрассудкам, которые и во времена Кельвина, как и в настоящее время, были распространены среди наиболее реакционных элементов ученого мира.

[12] Если принять, что функция Карно имеет вид $\frac{J}{a+t}$ (см. стр. 184), то для R получаем:

$$R = \frac{T_2}{T_1}.$$

где T_1 — температура нагревателя и T_2 — температура холодильника. Тогда $R = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ является коэфициентом полезного действия тепловой машины. В самом деле: $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ равняется $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$, т. е. отношению превращенного в работу тепла ко всему количеству тепла Q_1, взятому от нагревателя.

[13] В данном выражении величина $e^{-\frac{1}{J}\int_0^t \mu\, dt}$ при подстановке $\mu = \frac{J}{t+a}$ даст, как мы видим, $\frac{T_2}{T_1}$; таким образом, количество тепла ct, умноженное на $\frac{T_2}{T_1}$, представит собой качество тепла, отданное холодильнику при идеальном круговом процессе, а так как выравнивание тепла происходит по предположению, именно этим путем, а не путем теплопроводности, то мы и получаем искомую температуру T.

[14] В этой небольшой заметке Кельвин делает вывод из второго принципа в его классической формулировке — вывод, известный под названием «принципа рассеяния энергии». Как следствие из этого вывода вытекает представление о так называемой «тепловой смерти» вселенной: этот вывод был опровергнут работами Больцмана и Смолуховского (см. статьи настоящего сборника).

ЛЮДВИГ БОЛЬЦМАН

ЛЕКЦИИ ПО ТЕОРИИ ГАЗОВ

(ГЛАВА I, § 3—8, § 14; ОТРЫВКИ ИЗ СТАТЬИ „ВОЗРАЖЕНИЯ ПРОТИВ ПРИМЕНЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОГО МЕТОДА В ТЕОРИИ ГАЗОВ", НАПЕЧАТАННОЙ В ЭНЦИКЛОПЕДИИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК).



Людвиг Больцман
(1844—1906)

ГЛАВА I

МОЛЕКУЛЫ СУТЬ УПРУГИЕ ШАРЫ [1]. ВНЕШНИЕ СИЛЫ И ВИДИМОЕ ДВИЖЕНИЕ МАСС ОТСУТСТВУЮТ

§ 3. Максвелловское доказательство закона распределения скоростей: частота столкновений

Предположим на мгновение, что в сосуде находится только один газ, все молекулы которого однородны. До тех пор, пока мы не скажем противоположного, мы будем считать, что молекулы при взаимных столкновениях друг с другом ведут себя как идеально упругие шары. Далее, если даже предположить, что в начальный момент все молекулы имели одинаковые скорости, то скоро среди последующих столкновений молекул найдутся такие, у которых скорость ударяющей молекулы имеет направление, близкое к линии центров, а скорость ударяемой молекулы почти перпендикулярна к ней. Вследствие этого ударяющая молекула получит скорость, близкую к нулю, а скорость ударяемой молекулы увеличится в $\sqrt{2}$ раз. Если число молекул достаточно велико, то скоро, благодаря дальнейшим ударам, появятся всевозможные скорости от нуля до некоторого предела, величина которого значительно больше, чем первоначальная одинаковая для всех скорость молекул. Задача заключается в том, чтобы определить, по какому закону будут распределены скорости в получившемся конечном состоянии, или, короче говоря, дело идет о том, чтобы знать закон распределения скоростей. Для того чтобы найти его, мы сразу возьмем более общий случай. Предположим, что мы имеем в сосуде два рода молекул. Пусть каждая молекула первого рода имеет массу m, каждая молекула второго рода — массу m_1. Назовем их кратко молекулами m и, соответственно, m_1. Изобразим распределение скоростей, которые господствуют в некоторый момент t среди молекул следующим образом. Проведем из начала координат столько прямых, сколько молекул m содержится в единице объема. Пусть каждая из этих прямых будет равна по величине и направлению скорости соответствующей молекулы. Конечные точки этих прямых назовем коротко «точками скоростей» соответствующих молекул. Допустим, что в момент t

$$f(\xi, \eta, \zeta, t)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = f d\omega \tag{9}$$

есть число тех молекул m, для которых слагающие скоростей по трем координатным осям лежат в пределах

$$\xi \text{ и } \xi + d\xi,\ \eta \text{ и } \eta + d\eta,\ \zeta \text{ и } \zeta + d\zeta. \tag{10}$$

Точки скоростей этих молекул, следовательно, лежат в параллелепипеде, одна вершина которого имеет координаты ξ, η, ζ, а ребра

параллельны осям координат и имеют длины $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$. Этот параллелепипед мы будем всегда обозначать как параллелепипед $d\omega$. В целях сокращения мы будем обозначать через $d\omega$ также и произведение $d\xi\, d\eta\, d\zeta$, а через f — выражение $f(\xi, \eta, \zeta, t)$. Если бы $d\omega$ был элемент объема (конечно, бесконечно малый) какой-либо другой формы, содержащий точку с координатами ξ, η, ζ, то само собой разумеется, что число молекул m, точки скоростей которых лежат внутри $d\omega$, также выразится величиной:

$$f(\xi, \eta, \zeta, t)\, d\omega. \tag{11}$$

Это легко можно показать, если мы разложим элемент объема $d\omega$ на еще более мелкие параллелепипеды. Если известна функция f для какого-нибудь значения t, то тем самым определено распределение скоростей между молекулами m в момент t. Совершенно аналогичным образом мы представим скорость каждой из молекул m_1 при помощи соответствующей ей точки скорости и обозначаем через

$$F(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, t)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1 = F_1\, d\omega_1 \tag{12}$$

число молекул m_1, слагающие скоростей которых лежат между некоторыми другими пределами:

$$\xi_1 \text{ и } \xi_1 + d\xi_1,\ \eta_1 \text{ и } \eta_1 + d\eta_1,\ \zeta_1 \text{ и } \zeta_1 + d\zeta_1, \tag{13}$$

и, следовательно, точки скоростей которых лежат в некотором аналогичном параллелепипеде $d\omega_1$. Как и раньше, обозначим через $d\omega_1$ произведение $d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1$, а через F_1 — функцию. $F(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, t)$. Прежде всего полностью исключим действующие на газ внешние силы и предположим, что стенки сосуда идеально гладки и упруги. Тогда отражающаяся от стенки молекула будет двигаться так, как если бы она пришла из некоторого газа, который является зеркальным отражением нашего газа (стенки сосуда рассматриваются как отражающие поверхности), и, таким образом, совершенно одинаков с нашим газом. Так как принимаются во внимание только молекулы, находящиеся в непосредственной близости к стенкам сосуда, то мы можем считать зеркало всюду плоским. При этих предположениях газ во всех точках внутри сосуда находится в равных условиях. И если в начальный момент во всех местах газа на единицу объема приходится в среднем некоторое количество молекул, слагающие скоростей которых лежат в пределах (10), то такое распределение остается и в дальнейшем. То же самое имеет место для второго сорта газа. Если мы примем это, то получим, как следствие, что число молекул m внутри какого-либо объема Ф, удовлетворяющих условию (10), пропорционально объему Ф, т. е. равно

$$\Phi f\, d\omega. \tag{14}$$

Точно так же число молекул m_1, находящихся в объеме Ф и удовлетворяющих условию (13), равно

$$\Phi F_1\, d\omega_1. \tag{14a}$$

При этих предположениях мы можем всегда считать, что на место молекул, покинувших в результате поступательного движения некоторое пространство, в него, в среднем, всегда входит из соседних мест или в результате отражения от стенок сосуда равное число совершенно таких же молекул, так как распределение скоростей меняется только благодаря столкновениям, но не вследствие поступательного движения молекулы. Позже в § 15—18, принимая во внимание влияние силы тяжести и других внешних сил, мы избавимся от этих ограничивающих предположений, которые нам пришлось сделать только для упрощения вычислений.

Итак, рассмотрим прежде всего простое столкновение между молекулой m и молекулой m_1. Из всех столкновений, которые произошли за время t в единице объема, выделим только те, для которых выполняются следующие три условия:

1. Компоненты скорости молекулы m должны до удара лежать в пределах (10); соответствующая точка скорости находится, следовательно, в параллелепипеде $d\omega$.

2. Слагающие скорости молекулы m_1 должны до удара лежать в пределах (13); соотвествующая точка скорости находится, следовательно, в параллелепипеде $d\omega_1$. Все молекулы m, для которых выполнено первое условие, назовем «молекулы m отмеченного сорта» и в аналогичном случае говорим о «молекулах m_1 отмеченного сорта».

3. Мы строим шар с радиусом, равным единице, центр которого есть начало координат, и на шаре берем элемент поверхности $d\lambda$. Линия, соединяющая центры m и m_1 столкнувшихся молекул, должна в момент удара быть параллельной некоторой прямой, проведенной из начала координат в некоторую точку элемента поверхности $d\lambda$. Совокупность таких прямых образует конус $d\lambda$.

Направление mm_1 в конусе $d\lambda$. (15)

Столкновения, происходящие так, что при этом выполняются эти три условия, мы назовем короче: «столкновения отмеченного сорта», и наша задача состоит в том, чтобы определить число dV столкновений отмеченного сорта, происходящих в диференциал времени dt в единице объема. Изобразим это столкновение на рис. 2. O есть начало координат, C и C_1 — точки скоростей обеих молекул m и m_1 до удара; таким образом прямые OC и OC_1 по величине и направлению совпадают со скоростями этих молекул до столкновения. Точка C должна лежать внутри параллелепипеда $d\omega$, точка C_1 — внутри параллелепипеда $d\omega_1$. Оба параллелепипеда на рисунке не показаны. OK есть прямая, равная единице длины того же направления, что и линия центров, проведенная в момент столкновения от молекулы m к молекуле m_1. Таким образом точка K должна лежать на элементе

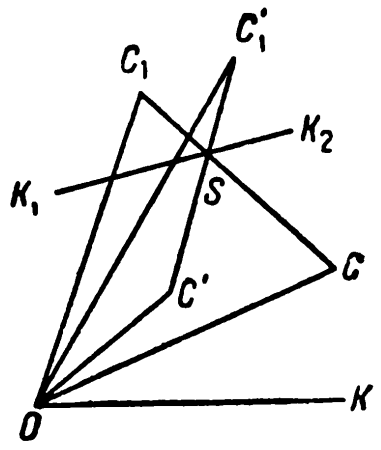


Рис. 2.

поверхности $d\lambda$, который также на рисунке не показан. Прямая $C_1C = g$ равна по величине и направлению скорости молекулы m относительно молекулы m_1 до удара, так как ее компоненты на оси координат равны соответственно $\xi - \xi_1$, $\eta - \eta_1$, $\zeta - \zeta_1$. Частота столкновений, очевидно, зависит только от относительной скорости. Поэтому, когда мы захотим определить число столкновений отмеченного сорта, мы можем положить, что молекулы m_1 выделенного сорта находятся в покое, а молекулы m отмеченного сорта двигаются со скоростью g. Мы представим себе, что с каждой из последних молекул жестко связан шар радиуса σ (шар σ) и притом так, что центр шара всегда совпадает с центром молекулы. Радиус σ равен сумме радиусов обеих молекул m и m_1. Каждый раз, когда центр молекулы m_1 достигает поверхности шара, происходит столкновение одной молекулы m с одной молекулой m_1. Мы построим теперь из центра каждого шара σ конус, подобный конусу $d\lambda$ и подобно с ним расположенный. Таким образом из поверхностей каждого такого шара вырезается элемент поверхности, площадь которого есть $\sigma^2\, d\lambda$. Так как шары σ жестко связаны с соответствующими молекулами, то все эти элементы поверхности $\sigma^2\, d\lambda$ за время dt переместятся относительно молекул m_1 выделенного сорта на расстояние $g\, dt$. Столкновение выделенного рода происходит всякий раз, когда такой элемент поверхности $\sigma^2\, d\lambda$ достигает центра молекулы m_1 отмеченного сорта, что, естественно, возможно лишь тогда, когда угол между направлением прямых C_1C и OK острый. Каждый такой элемент поверхности образует в своем движении относительно молекулы m_1 выделенного сорта некоторый косой цилиндр с основанием $\sigma^2\, d\lambda$ и высотой $g \cos\vartheta dt$. Так как в единице объема содержится $f\, d\omega$ молекул m выделенного сорта, то все косые цилиндры, образующиеся таким образом из элементов поверхностей $\sigma^2\, d\lambda$, имеют общий объем

$$\Phi = f\, d\omega\, \sigma^2 g \cos\vartheta d\lambda\, dt\,. \tag{16}$$

За время dt элемент поверхности $\sigma^2 d\lambda$ достигает всех центров молекул m_1 выделенного сорта, лежащих внутри этого объема Ф. Поэтому число dv столкновений выделенного рода, происходящих в единице объема за время dt, равно числу Z_Φ центров молекул m_1 выделенного сорта, находящихся в начальный момент времени dt в объеме Ф; из формулы (14а) имеем:

$$Z_\Phi = \Phi F_1\, d\omega_1. \tag{17}$$

В этой формуле, как ясно подчеркнул Burbury *, содержится особое предположение. С точки зрения механики возможно любое распределение молекул в сосуде, и даже такое, при котором переменные, определяющие движение молекул в одной конечной части пространства, наполненного газом, имеют среднее значение, отличное от соответствующих значений в другой части газа; например, плотность или средняя скорость молекул в одной половине сосуда больше, чем

---

* «Nature», Bd. 51, S. 78, 22 November 1894. См. также *Bolzmann*, Weitere Bemerkungen über Wärmetheorie, «Wiener Sitzungsber», Bd. 78, Juni 1878, 3 и 4 стр. с конца.

з другой; или вообще какая-нибудь одна конечная часть газа ведет себя иначе, чем другая. Распределение такого рода называется молярно-упорядоченным. Формулы (14) и (14а) есть, следовательно, выражение того, что распределение молярно-неупорядоченное. Если распределение молекул не обнаруживает никакой закономерности, которая изменялась бы от одной конечной части пространства к другой, следовательно, если распределение молярно-неупорядоченное, то все-таки может обнаружиться определенная закономерность в группах, каждая из которых состоит из двух соседних молекул, или в группах, которые охватывают большее число молекул и в то же время заключены в исчезающе малых областях пространства. Распределение, которое обладает закономерностью такого рода, мы назовем молекулярно-упорядоченным. Мы имели бы (выбрав из бесконечного множества всех возможных случаев только два примера) молекулярно-упорядоченное распределение, если бы каждая молекула летела к наименее удаленной от нее как к центру притяжения или если бы каждая молекула, скорость которой лежит в определенных пределах, имела в качестве непосредственных соседей еще десять особенно медленно движущихся молекул. Если бы такая специальная группировка не ограничивалась известными местами сосуда, но в среднем одинаково часто встречалась бы во всем сосуде, то, тем не менее, распределение было бы молярно-неупорядоченным. Тогда для единичных молекул остаются справедливыми формулы (14) и (14а), но не формула (17), так как соседство молекулы m имело бы влияние на вероятность того, что молекула m_1 лежит в пространстве Ф. При исчислении вероятности присутствия молекулы m_1 в пространстве Ф это присутствие не может быть рассматриваемо как событие, не зависящее от соседства молекулы m.

Следовательно, справедливость (17) и обеих аналогичных формул для столкновений молекул m между собой, равно как и молекул m_1 между собой, можно будет рассматривать как определение того, что распределение состояний есть молекулярно-неупорядоченное.

Если в газе средняя длина пути велика по сравнению со средними расстояниями между двумя соседними молекулами, то, спустя короткое время, в непосредственной близости друг к другу окажутся совсем другие молекулы. Весьма вероятно поэтому, что очень скоро молекулярно-упорядоченное, но молярно-неупорядоченное распределение перейдет в молекулярно-неупорядоченное. Каждая молекула пробегает от одного столкновения до другого такой большой путь, что появление в том месте, где происходит второе столкновение другой молекулы, находящейся в определенном состоянии движения, должно рассматриваться при исчислении вероятности как событие, совершенно не зависящее от того места, из которого прилетела первая молекула (следовательно, и от состояния движения первой молекулы). Если же мы после предварительного определения траектории каждой отдельной молекулы выберем начальную группировку так, чтобы намеренно нарушить законы теории вероятностей, то тем самым мы можем создать длительно существующие закономерности, иначе говоря, сконструировать почти молекулярно-неупорядоченное распределение так,

чтобы оно, спустя некоторое время, стало молекулярно-упорядоченным. Кирхгоф * также включает предположение о том, что состояние является молекулярно-неупорядоченным, в определение понятия вероятности.

О том, что для точности доказательств необходимо высказать это предположение, впервые было замечено во время дискуссии о доказательстве моей так называемой H-теоремы или минимум-теоремы. Было бы, однако, большим заблуждением думать, что это предположение необходимо только для доказательства H-теоремы. Вследствие невозможности рассчитать положение всех молекул для каждого момента времени так, как астрономы рассчитывают положение всех планет, без этого предположения вообще невозможно доказательство каких бы то ни было положений теории газов. Это предположение используется при вычислении трения, теплопроводности и т. п. Точно так же без этого предположения нельзя доказать возможность максвелловского закона распределения скоростей, т. е. нельзя доказать, что, раз установившись между молекулами, оно сохраняется до бесконечности, ибо также нельзя доказать, что распределение всегда будет оставаться молекулярно-неупорядоченным. В самом деле, если максвелловское состояние произошло из некоторого другого, то точное обращение всех скоростей максвелловского распределения снова дало бы нам первоначальное распределение (гл. II, половина § 6). Следовательно, вначале могло бы существовать состояние сколь угодно близкое к максвелловскому, которое затем перешло бы в другое. Нужно рассматривать как преимущество, а не как недостаток то, что минимум-теорема связана прямо с предположением молекулярной неупорядоченности, ибо именно H-теорема так осветила идеи, лежащие в ее основе, что заставила признать необходимость этого предположения.

Мы будем принимать, что движение — молярно- и молекулярно-неупорядоченное и таким остается в дальнейшем. В таком случае формула (17) остается в силе и мы получаем:

$$dv = Z_\Phi = \Phi F_1 \, d\omega_1 = \int d\omega \, F_1 \, d\omega_1 \, \sigma^2 g \cos\theta \, d\lambda \, dt. \qquad (18)$$

Это есть искомое число столкновений отмеченного сорта, происходящих в единице объема за время dt. Пренебрегая скользящими столкновениями, число которых есть всегда бесконечно малое высшего порядка, мы считаем, что вследствие каждого столкновения по крайней мере одна компонента скорости каждой из сталкивающихся молекул изменится на конечную величину. Отсюда благодаря каждому столкновению отмеченного сорта уменьшается на единицу как число $\int d\omega$ молекул m в единице объема, с компонентами скоростей, лежащими в пределах (10) (которые мы всегда называли молекулами m отмеченного сорта), так и число $F_1 \, d\omega_1$, содержащихся в единице объема молекул m_1 отмеченного сорта. Чтобы найти общую убыль $\int dv$ числа $\int d\omega$ за время dt, благодаря всем столкновениям молекул m с молекулами m_1 (без ограничения величины и направления скорости последней молекулы или направления линии центров), мы должны в выра-

* «Vorlesungen über Wärmetheorie», 14 Vorles., § 2, S. 145, Z. 5.

ении (18) ξ, η, ϑ, $d\omega$ и dt рассматривать как постоянные и произести интегрирование по всем возможным значениям $d\omega_1$ и $d\lambda$, т. е. относительно $d\omega_1$ по всем элементам объема, относительно $d\lambda$ — по всем элементам поверхности, для которых угол ϑ остается острым. Обозначим результат этого интегрирования через $\int dv$.

Совершенно очевидно, что уменьшение dn числа $f\,d\omega$ благодаря соответствующим столкновениям молекул m между собой выражается аналогичной формулой, в которой ξ_1, η_1, ζ_1 обозначают компоненты скорости другой молекулы m до удара. Для всех других величин остаются прежние значения, но вместо m_1 стоит m, вместо функции F — функция f_1, а вместо σ — диаметр s молекулы m. Вследствие этого вместо dv имеем выражение:

$$dn = ff_1\,d\omega\,d\omega_1 s^2 g\cos\vartheta\,ds\,dt, \tag{19}$$

где f_1 есть сокращенное выражение для $f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, t)$. Само собой разумеется, что при образовании $\int dn$, т. е. общей убыли числа $f\,d\omega$ за время dt благодаря столкновениям молекул m между собой, величины ξ, η, ζ, $d\omega$ и dt снова рассматриваются как постоянные, и интегрирование производится по всем возможным значениям $d\omega_1$ и $d\lambda$. Следовательно, общая убыль числа $f d\omega$ за время dt равна $\int dv + \int dn$. Пусть состояние стационарное; тогда выражение (19) точно равно числу молекул n в единице объема, скорости которых вначале дифференциала времени dt не подчиняются условию (10), но за время dt благодаря столкновениям так изменяются, что становятся удовлетворяющими ему, иначе молекулы за время dt, благодаря столкновениям получат скорости, лежащие в границах (10); следовательно, наше выражение равно общему приращению числа $f d\omega$ благодаря столкновениям.

§ 4. Продолжение: значение переменных после столкновения противоположного типа

Чтобы найти это приращение, мы будем, прежде всего, искать значение скоростей обеих молекул после столкновения отмеченного рода. До удара одна из столкнувшихся молекул, масса которой m имеет слагающие скорости ξ, η, ζ, вторая, с массой m_1, имеет слагающие скорости ξ_1, η_1, ζ_1. Линия центров, проведенная от m к m_1, составляет в момент удара со скоростью молекулы m относительно m_1 угол ϑ. Если, кроме того, дан еще угол ε между плоскостью, в которой лежат обе эти прямые, и какой-либо другой заданной плоскостью, например плоскостью, заданной обеими скоростями до удара, то столкновение совершенно определено.

Компоненты скоростей ξ', η', ζ', и ξ_1', η_1', ζ_1' обеих молекул после столкновения могут быть, следовательно, выражены как однозначные функции восьми переменных ξ, η, ζ, ξ_1, η_1, ζ_1, ϑ и ε:

$$\begin{aligned} \xi' &= \psi_1(\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1, \vartheta, \varepsilon), \\ \eta' &= \psi_2(\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1\,\vartheta, \varepsilon), \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned} \tag{20}$$

Мы предпочитаем, однако, геометрическое построение алгебраическому выводу функций (20) и возвратимся для этого назад, к рис. 2. Мы делим прямую C_1C точкой S на две части так, чтобы иметь

$$C_1S : CS = m : m_1.$$

В таком случае прямая OS представляет собою скорость общего центра тяжести обеих молекул; ибо можно видеть сейчас же, что ее три проекции на оси координат равны:

$$\frac{m\xi + m_1\xi_1}{m + m_1}, \qquad \frac{m\eta + m_1\eta_1}{m + m_1}, \qquad \frac{m\zeta + m_1\zeta_1}{m + m_1}, \tag{21}$$

а это и в самом деле есть проекции скоростей общего центра тяжести. Совершенно так же, как мы доказали, что C_1C есть скорость молекулы m относительно молекулы m_1, мы имеем, что SC и SC_1 суть скорости обеих молекул относительно их общего центра тяжести до столкновения. Слагающие этих относительных скоростей, направленные перпендикулярно к линии центров OK, не меняются от столкновений. Пусть компоненты на направление OK до столкновения равны p и p_1, после столкновения p' и p_1'. Тогда из теоремы о движении центра тяжести имеем:

$$mp + m_1p_1 = mp' + m_1p_1' = 0,$$

а из теоремы живых сил:

$$mp^2 + m_1p_1^2 = mp'^2 + m_1p_1'^2.$$

Отсюда следует, что или

$$p' = p, \; p_1' = p_1,$$

или

$$p' = -p, \; p_1' = -p_1.$$

Можно сейчас же видеть, что только последнее решение правильно, так как после столкновения молекулы снова разойдутся, следовательно, обе слагающие скоростей относительно центра тяжести на направление $K_1K_2 \parallel OK$ после столкновения заменятся обратными величинами.

Отсюда получается следующее построение прямых OC' и OC_1', изображающих собой по величине и направлению скорости обеих молекул после удара. Через s проводится прямая k_1k_2 параллельно OK, затем в плоскости прямых K_1K_2 и C_1C проводим обе прямые SC' и SC_1', равные по длине SC и SC_1 и равно наклонные относительно k_1k_2. Конечные точки C' и C_1' обеих последних прямых суть одновременно конечные точки искомых прямых OC' и OC_1'. Мы можем их назвать также точками скоростей обеих молекул после столкновения. Проекции OC' и OC_1' на три координатные оси есть, следовательно, компоненты скоростей ξ', η', ζ', ξ_1', η_1', ζ_1' обеих молекул после столкновения. Это геометрическое построение полностью заменяет нам алгебраический вывод функций (20). Точки C_1', S и C' находятся

амо собой разумеется, на одной прямой. Эта прямая $C_1'C'$ представляет собой скорость молекулы m относительно молекулы m_1 после удара, и можно видеть на рисунке, что ее длина равна C_1C, тогда как угол, образуемый ею с прямой OK, равен $180° - \vartheta$.

Мы рассматривали до сих пор только одно из столкновений отмеченного типа и для него построили скорость после столкновения. Рассмотрим теперь все отмеченные столкновения, для которых до удара выполнялись условия (10), (13) и (15), и спросим, между какими пределами лежат значения переменных для всех этих столкновений после удара. Так как мы предполагаем, что продолжительность удара бесконечно мала, то направление линии центров в момент окончания удара совпадает с таковой же в момент начала удара, и дело идет только о границах, в которых заключаются слагающие скоростей ξ', η', ζ', ξ_1', η_1', ζ_1' после удара. Если бы мы захотели вычислить функции (20), мы рассматривали бы ϑ и ε как постоянные, а ξ, η, ζ, ξ_1, η_1, ζ_1 как независимые переменные и посредством известного функционального определителя Якоби выразили бы величины $d\xi'\,d\eta'\,d\zeta'd\xi_1'd\eta_4'd\zeta_1'$ через $d\xi\,d\eta\,d\zeta d\xi_1\,d\eta_1\,d\zeta_1$. Но мы опять предпочтем геометрическое построение и поэтому должны ответить на вопрос: какие элементы объема описывают точки C' и C_1', когда (при неизменном направлении прямой OK) точки C и C_1 описывают элементы объема $d\omega$ и $d\omega_1$. Прежде всего, пусть вместе с направлением прямой OK остается неизменным также и положение точки C, и только лишь точка C_1 описывает полный параллелепипед $d\omega_1$. Из совершенной симметрии чертежа следует непосредственно, что C_1' опишет конгруэнтный параллелепипед $d\omega_1'$, являющийся зеркальным отображением параллелепипеда $d\omega_1$. Точно так же, как скоро точка C_1 закреплена и точка C описывает параллелепипед $d\omega$, точка C' описывает параллелепипед $d\omega'$, конгруэнтный параллелепипеду $d\omega$. Отсюда для всех столкновений, которые мы раньше назвали столкновениями отмеченного рода, точки скоростей молекул m лежат после удара в параллелепипеде $d\omega'$, а молекул m_1 — в параллелепипеде $d\omega_1'$, и всегда $d\omega' d\omega_1' = d\omega\, d\omega_1$. Тот же результат можно было бы получить еще раз посредством точного вычисления функций (20), построив функциональный определитель *:

$$\sum \pm \frac{\partial \xi}{\partial \xi}\,\frac{\partial \eta_1}{\partial \eta} \cdots \frac{\partial \zeta_1'}{\partial \zeta_1}.$$

Рассмотрим теперь, кроме выделенных столкновений, еще другой класс столкновений молекулы m с молекулой m_1, который мы назовем столкновением противоположного рода». Он должен характеризоваться следующими условиями:

* См. «Wien. Sitrungsberichte», B. 94, S. 625, Oct. 1886. *Stankevitsch*, «Wied. Ann». B. 29, S. 153, 1886. То обстоятельство, что углы ϑ и ε также зависят от положения c и c_1, нисколько не уменьшает убедительности выводов, сделанных в тексте. Можно было бы вначале ввести вместо ϑ и ε два угла, определяющие абсолютное положение OK в пространстве, затем преобразовать ξ, η, ζ в ξ', η', ζ', и, наконец, снова ввести ϑ и ε.

1. Точка скорости молекулы m должна лежать до столкновения в элементе объема $d\omega'$; число молекул m в единице объема, для которых это условие выполняется, равняется, аналогично формуле (9) — $f'd\omega'$, где f' есть значение функции f, когда в нее вместо ξ, η, ζ подставлены ξ', η', ζ', и изображает, следовательно, величину $f(\xi', \eta', \zeta_1, t)$.

2. Точка скорости молекулы m_1 должна до столкновения лежать в элементе объема $d\omega_1'$. Число молекул m_1 в единице объема, для которых это условие выполняется, равно $F_1' d\omega_1'$, причем F_1' есть сокращенное выражение для $F(\xi_1', \eta_1', \zeta_1', t)$.

3. Линия центров обеих молекул в момент столкновения, проведенная на этот раз от молекулы m_1 к молекуле m, должна быть параллельна некоторой прямой, проведенной из начала координат внутри конуса $d\lambda$ (в те интегралы, которые относятся к столкновению однородных молекул, естественно, вместо молекулы массы m_1 входит такая, компоненты скоростей которой мы обозначили через ξ_1, η_1, ζ_1).

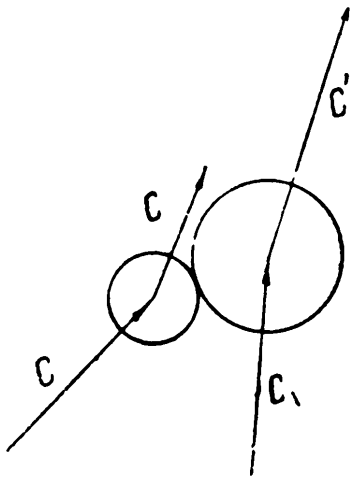


Рис. 3.

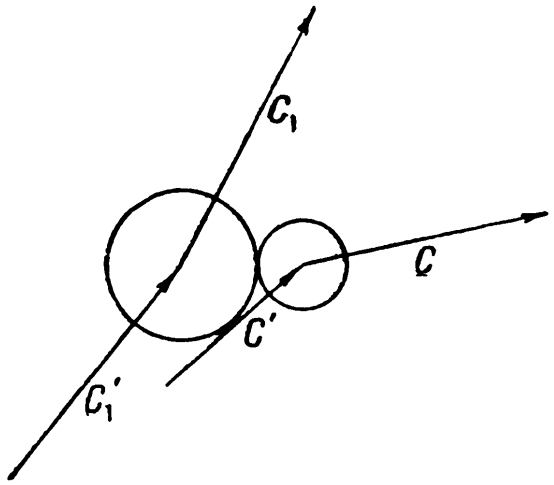


Рис. 4.

Рис. 3, на котором по возможности сохранены положения всех линий, изображает то же самое столкновение, для которого был сделан схематический рис. 2. Рис. 4 изображает противоположное столкновение [2]. Стрелки, направленные к центрам молекул, представляют собой скорости до столкновения, направленные от центра — скорости после столкновения. Во всех столкновениях противоположного рода скорость молекулы m относительно молекулы m_1 до удара изображается прямой $C_1'C'$ (рис. 2), которой она равна по величине и направлению. Следовательно, ее величина опять равна g, и она составляет с линией центров, проведенной снова от m к m_1, угол ϑ (направление линии центров мы равным образом обернули). Угол ϑ, естественно, снова должен быть острым, чтобы соответствующее столкновение было возможно. Отсюда число столкновений противоположного рода, происходящих за время dt в единице объема, определяется совершенно аналогично формуле (18) через:

$$dv' = f'F_1'd\omega'd\omega_1'\sigma^2 g\cos\vartheta\, d\lambda\, dt. \qquad (22)$$

Мы назвали эти столкновения «столкновениями противоположного рода» потому, что течение их как раз противоположно тому, которое имеют первоначально выделенные, так что, следовательно, для разбираемого случая скорости обеих молекул после столкновения лежат в пределах (10) и (13), в которых для первоначально выделенных столкновений лежали скорости до столкновения.

Благодаря каждому противоположному столкновению как число $f\,d\omega$, так и число $F_1 d\omega_1$ увеличивается на единицу. Чтобы найти общее приращение, которое получает число $f\,d\omega$ благодаря всем столкновениям молекул m с молекулами m_1 за время dt, нужно, прежде всего, в дифференциальном выражении (22) при помощи уравнения (20) заменить ξ', η', ζ', ξ_1', η_1', ζ_1' через переменные ξ, η, ζ, ξ_1, η_1, ζ_1, ϑ и ε, что, вследствие того, что $d\omega'\,d\omega_1' = d\omega\,d\omega_1$, дает:

$$dv' = f'F_1' d\omega\, d\omega_1 \sigma^2 g \cos\vartheta\, d\lambda\, dt. \tag{23}$$

Мы оставляем в формуле буквы f', F' и $d\lambda$, напоминая, однако, еще раз, что содержащиеся в них переменные ξ', η', ζ', ξ_1', η_1', ζ_1' нужно представлять себе как функции ξ, η, ζ, ξ_1, η_1, ζ_1, ϑ и ε и что $d\lambda$ выражается через дифференциалы последних углов. Можно было бы, как известно, заменить $d\lambda$ через $\sin\vartheta \cdot d\vartheta\, d\varepsilon$. В дифференциальном выражении (23) ξ, η, ζ, $d\omega$ и dt рассматриваются теперь как постоянные, и интегрирование происходит по всем возможным значениям $d\omega_1$ и $d\lambda$. Благодаря этому охватываются все столкновения, происходящие между молекулами m и молекулами m_1, таким образом, что слагающие скоростей первых молекул после столкновения лежат в границах (10), причем не ставится больше никаких ограничивающих условий. Результат этого интегрирования $\int dv'$ дает нам, следовательно, приращение $f\,d\omega$ вследствие всех столкновений молекул m с молекулами m_1 за время dt. Совершенно аналогичным образом находим мы приращение этого числа вследствие столкновений молекул m между собой, т. е. величину $\int dn'$, где

$$dn' = f' f_1' d\omega\, d\omega_1 s^2 g \cos\vartheta\, d\lambda\, dt, \tag{24}$$

f_1' при этом снова есть сокращение для $f(\xi_1', \eta_1', \zeta_1', t)$; ξ', η', ζ', ξ_1', η_1', ζ_1' являются постольку другими функциями ξ, η, ζ, ξ_1, η_1, ζ_2, ϑ и ε, поскольку они изображают компоненты скоростей после удара, определяемого снова начальным условием (10), (13), (15), но в которых обе молекулы имеют массы m.

Вычитая из общего приращения числа $f\,d\omega$ общую убыль, мы находим изменение $\frac{\partial f}{\partial t}\,d\omega\,dt$, которое, вообще, получает число $f d\omega$ за время dt; следовательно, имеем:

$$\frac{\partial f}{\partial t} dt\, d\omega = \int dv' - \int dv + \int dn' - \int dn.$$

В интегралах $\int dv$ и $\int dv'$ как переменные интеграции, так и их пределы совпадают; так же в интегралах $\int dn$ и $\int dn'$.

Отсюда, соединяя такие интегралы в один, деля все уравнения на $d\omega \cdot dt$ и принимая во внимание уравнения (18), (19), (23) и (24), имеем:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \int (f'F_1' - fF_1)\sigma^2 g \cos\vartheta \, d\omega_1 d\lambda + \int (f'f_1' - ff_1) s^2 g \cos\vartheta \, d\omega_1 d\lambda. \quad (25)$$

Интеграция распространяется на все возможные значения $d\omega'$ и $d\lambda$.

Точно так же получаем для функции F — уравнение:

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} = \int (f'F_1' - fF_1)\sigma^2 g \cos\vartheta \, d\omega \, d\lambda + \int (f'f_1' - ff_1) s^2 g \cos\vartheta \, d\omega \, d\lambda. \quad (26)$$

При этом s_1 есть диаметр молекулы m_1; в формуле (26) ξ_1, η_1, ζ_1 суть произвольные значения, которые в интегралах рассматриваются как постоянные, в то время как интегрирование распространяется на все возможные значения ξ, η, ζ. Компоненты скоростей, после столкновения выделенного рода, суть ξ', η', ζ', ξ_1', η_1', ζ_1' в первом интеграле в том случае, когда одна из столкнувшихся молекул имела массу m, другая — массу m_1, а во втором интеграле в том случае, когда обе молекулы имеют массы m; $\frac{\partial F_1}{\partial t}$, F и F' суть сокращенные выражения для $\frac{\partial F}{\partial t}(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, t)$, $F(\xi, \eta, \zeta, t)$ и $F'(\xi', \eta', \zeta', t)$.

При наличии стационарного состояния величины $\frac{\partial F}{\partial t}$ и $\frac{\partial F_1}{\partial t}$ для всех значений переменных должны исчезнуть. Это наступает бесспорно тогда, когда во всех интегралах величины, стоящие над знаком интеграла, исчезают при всех значениях переменных; когда, следовательно, для всех возможных столкновений молекул m между собой, молекул m_1 между собой и молекул m с молекулами m_1 имеются три уравнения:

$$ff_1 = f'f_1', \quad FF_1 = F'F_1', \quad fF_1 = f'F_1'. \quad (27)$$

Так как вероятность первоначально отмеченного столкновения дана уравнением (18), противоположного — уравнением (23), то, вообще, справедливость третьего уравнения (27) равнозначна с утверждением того, что, так как всегда $d\omega$, $d\omega_1$ и $d\lambda$ могут быть выбраны как угодно, первоначально отмеченное (короче, прямое) столкновение точно так же вероятно, как и противоположное; иначе: одинаково вероятно как то, что молекулы столкнутся каким-нибудь определенным образом, так и то, что они столкнутся прямо противоположным образом. Это же самое следует из обоих других уравнений (27) для столкновений молекул m между собой и молекул m_1 между собой.

Но можно видеть сейчас же, что распределение должно оставаться стационарным, если для него, вообще, равновероятно как то, что две молекулы после столкновения разойдутся каким-нибудь определенным образом, так и то, что они столкнутся в обратном направлении.

§ 5. Доказательство того, что максвелловское распределение скоростей есть единственно возможное

Решением уравнений (27), которое не представляет собой особых трудностей, мы займемся позже. Эти уравнения неизбежно приведут нас к известному максвелловскому распределению скоростей. Для последнего, следовательно, исчезают обе величины $\frac{\partial f}{\partial t}$ и $\frac{\partial F}{\partial t}$, так как для всего интеграла величина, стоящая под знаком интеграла, тождественно равна нулю. Этим доказано, что максвелловское распределение скоростей, раз установившись между молекулами, в дальнейшем от столкновений не меняется. Но вместе с тем еще не дано доказательства того, что выражения (25) и (26) не могут быть обращены в нуль при помощи еще и других функций без того, чтобы во всех интегралах величины под знаком интеграла исчезали для всех значений переменных интеграции. Хотя подобного рода сомнениям можно придавать сколь угодно мало значения, все же я считал себя обязанным уничтожить их особым доказательством. Так как последнее, как мне кажется, имеет небезынтересную связь с принципом энтропии, я воспроизведу его в той форме, которую ему придал Лоренц.

Мы рассматриваем ту же самую смесь газов, как и раньше, и оставляем все прежние обозначения. Кроме того, мы обозначаем через lf и lF натуральные логарифмы функций f и F. Результат, который мы получим, когда подставим в lf компоненты скоростей ξ, η, ζ, соответствующих определенной молекуле газа массы m в определенный момент времени t, назовем значением логарифмической функции этой молекулы в данное время. Совершенно аналогичным образом мы получим значение логарифмической функции для некоторой молекулы m_1 в некоторое время, вставляя в lF_1 компоненты скорости ξ_1, η_1, ζ_1 соответствующей молекулы m_1 в соответствующее время. Высчитаем теперь сумму H всех значений логарифмической функции, соответствующих в определенный момент всем молекулам m и m_1, содержащимся в единице объема. В момент t в единице объема должно находиться $f\,d\omega$ молекул m отмеченного сорта, т. е. молекул m, компоненты скоростей которых лежат в пределах (10). Совершенно очевидно, что они дают в сумме H член $f \cdot lf \cdot d\omega$. Составляя аналогичное выражение для молекул m_1 и интегрируя по всем возможным значениям переменных, получаем:

$$H = \int f \cdot lf \cdot d\omega + \int F_1 \cdot lF_1 \cdot d\omega_1. \qquad (28)$$

Мы будем искать теперь изменения, которые получит H за некоторое очень короткое время dt. Эти изменения вызываются двумя причинами *:

---

* Можно было бы приведенное в тексте доказательство представить следующим образом в более аналитической форме. Мы бесспорно охватим все возможные значения, если мы в обоих интегралах, сумма которых равна H, произведем интеграцию по всем переменным от $-\infty$ до $+\infty$. Скорости, которые не могут появиться в газе, все равно выпадают из интегралов, так как для

1-ая причина. Каждая молекула m отмеченного сорта дает за время t в выражении (28) член lf. За время dt функция f получает приращение:

$$\frac{\partial f}{\partial t}\,dt.$$

Отсюда lf получает приращение:

$$\frac{1}{f}+\frac{\partial f}{\partial t}dt,$$

и это дает каждой молекуле m выделенного сорта в выражении (28) член:

$$lf+\frac{1}{f}\,\frac{\partial f}{\partial t}\,dt.$$

них исчезают f или F. В таком случае пределы неизменны, и можно найти $\frac{dH}{dt}$, продиференцировав подинтегральное выражение по t, что дает:

$$\frac{dH}{dt}=\int\frac{\partial f}{\partial t}\,d\omega+\int\frac{\partial F_1}{\partial t}\,d\omega_1+\int lf\,\frac{\partial f}{\partial t}\,d\omega+\int lF_1\,\frac{\partial F_1}{\partial t}\,d\omega_1.$$

Можно видеть сейчас же, что оба первых члена представляют приращение H, обусловленное той же самой причиной, которая в тексте была названа первой, и что они исчезают на основании причин, приведенных в тексте. Два других члена представляют собой приращение H, вызванное второй причиной и после подставки значений $\frac{\partial f}{\partial t}$ и $\frac{\partial F}{\partial t}$ из уравнений (25) и (26), дают:

$$\frac{dH}{dt}=\int lf\,(f'F_1'-fF_1)\,d\varrho+\int lf\,(ff_1'-ff_1)\,dr+$$
$$+\int(lF_1-fF_1)\,d\varrho+\int lF_1(F'F_1'-FF_1)\,dr_1, \qquad (29)$$

где написано $d\varrho$, dr, dr_1 соответственно вместо $\sigma^2 g\cos\vartheta\,d\omega\,d\omega_1\,ds$, $s^2 g\cos\vartheta\,d\omega\,d\omega_1\,ds$ и $s_1^2 g\cos\vartheta\,d\omega\,d\omega_1\,ds$.

Интегрирование распространяется на все возможные значения переменных.

Можно видеть сейчас же, что сумма $\int f'lf'd\omega+\int F_1'lF_1'd\omega_1'$, если только интегрирование снова производится по всем возможным значениям, также равна H. Диференцирование дает:

$$\frac{\partial H}{\partial t}=\int\frac{\partial f'}{\partial t}\,d\omega'+\int\frac{\partial F_1'}{\partial t}\,d\omega_1'+\int lf'\,\frac{\partial f'}{\partial t}\,d\omega'+\int lF_1'\,\frac{\partial F_1'}{\partial t}\,d\omega_1'. \qquad (30$$

Величины $\frac{\partial f'}{\partial t}$ и $\frac{\partial F'}{\partial t}$ можно было бы найти точно так же, как $\frac{\partial f}{\partial t}$ и $\frac{\partial F}{\partial t}$, если бы вместо столкновения, в котором компоненты скоростей были: до удара: ξ, η, ζ, ξ_1, η_1, ζ_1, после удара: ξ', η', ζ', ξ_1', η_1', ζ_1', рассматривать такое столкновение, в котором компоненты скоростей были до удара: ξ', η', ζ' ξ_1', η_1', ζ_1', а после удара: ξ, η, ζ, ξ_1, η_1, ζ_1.

Уже на основании простой симметрии имеем:

$$\frac{\partial f}{\partial t}=\int(fF_1-f'F_1')\,\sigma^2 g\cos\vartheta\,d\omega_1'\,ds+\int(ff_1-f'f_1')\,s^2 g\cos\vartheta\,d\omega\,ds.$$

Отсюда все молекулы m отмеченного сорта вместе дают в выражении (28) по истечении времени t величину

$$\left(lf + \frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial t}\right) f\, d\omega.$$

Произведя подобное рассуждение для всех остальных молекул m и m_1, найдем для полного приращения, которое получает H вследствие изменения величин lf и lF под знаком интеграла в формуле (28), величину:

$$\int \frac{\partial f}{\partial t}\, dt\, d\omega + \int \frac{\partial F_1}{\partial t}\, dt\, d\omega_1.$$

Но это не что иное, как изменение общего числа молекул m и m_1 в единице объема, которое должно равняться нулю, так как ни величина сосуда, ни равномерное распределение в нем молекул не должны изменяться.

и аналогично $\frac{\partial F'}{\partial t}$. Подстановка этого выражения в уравнение (30), принимая во внимание, что оба первых интеграла правой части этого уравнения исчезают и что $d\omega' d\omega_1' = d\omega\, d\omega_1$ дает:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \int lf'\,(fF_1 - f'F_1')\, d\varrho + \int lf'\,(ff_1 - f'f_1')\, dr +$$
$$+ \int lF_1'\,(fF_1 - f'F_1')\, d\varrho + \int lF_1'\,(FF_1 - F'F_1')\, dr_1. \qquad (31)$$

Так как при столкновении двух молекул m или двух молекул m_1 обе сталкивающиеся молекулы играют одинаковую роль, имеем еще

$$\int lf(f'f_1' - ff_1')dr = \int lf_1\,(f'f_1' - ff_1)\, dr,$$

$$\int lf'\,(ff_1 - f'f_1')\, dr = \int lf_1'\,(ff_1 - f'f_1')\, dr$$

и два аналогичных уравнения для F. Принимая это во внимание и взяв из обоих уравнений (30) и (31) среднее для $\frac{\partial H}{\partial t}$, получим данную в тексте величину:

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2}\int [l\,(f'F_1') - l\,(fF_1)]\cdot (f'F_1' - fF_1)\, d\varrho -$$
$$-\frac{1}{4}\int [l\,(f'f_1') - l\,(ff_1)]\cdot (f'f_1' - ff_1)\, dr -$$
$$-\frac{1}{4}\int [l\,(F'F_1') - l\,(FF_1')]\cdot (F'F_1' - FF_1)\, dr_1.$$

Это доказательство немного короче, но кажется зависящим от определенных математических условий (возможности дифференцирования под знаком интеграла и т. п.), которые фактически влияют только на силу доказательства, но не на правильность теоремы, так как в ней идет дело, собственно говоря, только об очень больших, но не бесконечно больших числах.

Совершенно без введения определенных интегралов теорема была доказана в «Wiener Sitzungsber». Bd. 8, October 1872, absch. II.

2-ая причина. За время dt, вследствие столкновений, меняются не только величины lf и fF в выражении (28), но и множители $f\,d\omega$ и $F_1\,d\omega_1$, т. е. меняется число молекул отмеченного сорта. Изменение dH величины H, вызванное этой второй причиной, согласно вышесказанному, будет равно общему изменению величины H за время dt. Чтобы найти его, обозначим снова через dv число столкновений отмеченного типа в единице объема за время dt. Благодаря каждому такому столкновению число $f\,d\omega$ молекул m отмеченного сорта, а также число $F_1 d\omega_1$ молекул m_1 отмеченного сорта уменьшается на единицу.

Так как каждая из молекул m дает в выражении (28) слагаемое lf, каждая из молекул m_1 — слагаемое lF_1, то благодаря отмеченным столкновениям величина H уменьшается в целом на

$$(lf + lF_1)dv.$$

Но благодаря каждому такому столкновению увеличивается на единицу число $f'd\omega'$ молекул m, точки скоростей которых лежат в параллелепипеде $d\omega'$; а так как каждая такая молекула дает в выражении (28) слагаемое lf', то H увеличивается на $lf'dv$. Наконец, благодаря каждому отмеченному столкновению число $F_1'd\omega_1'$ молекул m_1, точки скоростей которых лежат в параллелепипеде $d\omega_1'$, увеличивается на единицу; отсюда благодаря всем отмеченным столкновениям H увеличивается за время dt на lF_1'. Поэтому общее приращение, которое получает величина H благодаря отмеченным столкновениям за время dt, равно:

$$(lf' + lF_1' - lf - lfF_1)dv =$$
$$= (lf' + lF_1' - lf - lF_1)fF_1 d\omega\, d\omega_1 \sigma^2 g \cos\vartheta\, d\lambda\, dt.$$

Положим в этом выражении dt постоянным и произведем интегрирование всех других переменных по всем возможным значениям, причем, естественно, полагаем, что ξ', η', ζ', ξ_1', η_1', ζ_1' выражены через переменные интеграции ξ, η, ζ, ξ_1, η_1, ζ_1; отсюда получаем общее приращение d_1H, которое получает H благодаря всем столкновениям молекулы m с молекулой m_1. Напишем все это в символической форме:

$$d_1H = dt\int(lf' + lF_1'lf - lF_1)fF \cdot d\omega \cdot d\omega_1 \sigma^2 g \cos\vartheta\, d\lambda. \qquad (31a)$$

Но мы можем вычислить эту же самую величину при помощи рассмотрения тех столкновений, которые мы обозначили как столкновения противоположного типа и число которых в единице объема за время dt было равно dv'. Благодаря каждому столкновению этого типа числа $f'd\omega'$ и $F_1'd\omega_1'$ молекул m и m_1, точки скоростей которых лежат соответственно в параллелепипедах $d\omega'$ и $d\omega_1'$, всегда уменьшаются на единицу; и, наоборот, числа $fd\omega$ и $F_1 d\omega_1$ молекул m и m_1, точки скоростей которых лежат соответственно в параллелепипедах $d\omega$ и $d\omega_1$, всегда увеличиваются на единицу. А так как каждая из молекул $f'd\omega'$ дает в выражении (28) слагаемое lf', каждая из

$F_1'd\omega_1'$ — слагаемое lF_1', каждая из $f\,d\omega$ — слагаемое lf и каждое из $F_1 d\omega_1$ — слагаемое lF_1, то общее увеличение H, вследствие всех противоположных столкновений за время dt, равно:

$$(lf + lF_1 - lf' - lF_1')dv' =$$
$$= (lf + lF_1 - lf' - lF_1')\, f'F_1'\, d\omega\, d\omega_1 \sigma^2 g \cos\vartheta\, d\lambda\, dt.$$

Оставляя здесь снова dt постоянным и производя интегрирование по всем другим переменным, мы получаем для той же величины, которую мы выше обозначили через d_1H выражение:

$$d_1H = dt \int (lf + lF_1 - lf' - lF_1')\, f'F_1' d\omega\, d\omega_1 \sigma^2 g \cos\vartheta\, d\lambda.$$

Отсюда d_1H равно также среднему арифметическому из последнего найденного выражения (31а) и, следовательно:

$$d_1H = \frac{dt}{2} \int \left[l(f'F_1') - l(fF_1) \right] \cdot [fF_1 - f'F_1']\, d\omega\, d\omega_1 \sigma^2 g \cos\vartheta\, d\lambda. \quad (32)$$

Это есть общее приращение, которое получает величина H за время dt благодаря всем столкновениям молекулы m с молекулой m_1. Приращение d_2H, которое получает та же величина H за то же самое время благодаря столкновениям молекул m между собой, мы найдем, очевидно, совершенно аналогично. Мы должны только подставить в выражение (32) вместо массы m_1 и функции F массу m и функцию f и вместо σ — диаметр s молекулы m. Но при этом надо принять во внимание, что так как обе столкнувшиеся молекулы однородны, то при выполнении всех интеграций каждое столкновение будет приниматься вдвойне, так что окончательный результат нужно будет разделить на 2 (аналогичное обстоятельство имеет место при вычислении потенциала и коэфициента самоиндукции). Отсюда мы найдем, понимая под f_1 и f_1' те же самые величины, что и в предыдущих параграфах:

$$d_2H = \frac{dt}{4} \int [l(f'f_1') - l(ff_1)]\, [ff_1 - ff_1']\, d\omega\, d\omega_1 s^2 g \cos\vartheta\, d\lambda.$$

Вычисляя таким же способом еще и приращение, получаемое величиной H благодаря столкновениям молекул m_1 между собой, мы получим общее приращение dH величины H за время dt, а после деления на dt:

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2} \int [l(f'F_1') - l(fF_1)]\, [f_1F_1' + fF_1]\, \sigma^2 g \cos\vartheta\, d\omega\, d\omega_1 d\lambda -$$
$$-\frac{1}{4} \int [l(ff_1') - l(ff_1)]\, [f'f_1' - ff_1]\, s^2 g \cos\vartheta\, d\omega\, d\omega_1 d\lambda -$$
$$-\frac{1}{4} \int [l(F'F_1') - l(FF_1)]\, [FF_1' - FF_1]\, s_1^2 g \cos\vartheta\, d\omega\, d\omega_1 d\lambda. \quad (33)$$

Так как логарифм непрерывно растет, когда растет величина, стоящая под знаком логарифма, то в каждом из трех интегралов

каждый первый, заключенный в квадратные скобки множитель имеет тот же знак, что и стоящий рядом второй. Так как, кроме того, g существенно положительно и угол ϑ всегда острый, то и все остальные величины под знаком интеграла существенно положительны и исчезают только для идеального случая, когда один шар скользит вдоль другого, или для столкновения с относительной скоростью, равной нулю. Следовательно, вышеупомянутые три интеграла представляют собой сумму только существенно положительных членов, и обозначенная нами через H величина может только уменьшаться; в крайнем случае она может быть постоянна, но только тогда, когда во всех трех интегралах все члены исчезают, т. е. когда для всех столкновений имеют место уравнения, которые мы обозначили как уравнение (27). Так как при стационарном состоянии величина H не может меняться со временем, то этим самым доказано, что при стационарном состоянии уравнения (27) должны удовлетворяться для всех столкновений. Сделанное при этом единственное предположение заключалось в том, что распределение скоростей в начальный момент было молекулярно-неупорядоченным и таким же осталось в дальнейшем. При этом предположении мы получаем доказательство того, что обозначенная через H величина может только уменьшаться, а также и то, что распределение скоростей должно неизбежно приближаться к максвелловскому.

§ 6. Математический смысл величины H

Откладывая вновь решение уравнений (27), мы сделаем, прежде всего, замечание относительно смысла обозначенной через H величины. Смысл этого двойной: во-первых, математический, во-вторых, физический. Мы разберем первый смысл только для простого случая одного газа, находящегося в сосуде, объем которого равен единице объема. Конечно, мы могли бы посредством такого же предположения значительно упростить прежний вывод, но при этом мы вынуждены были бы отказаться от одновременного доказательства закона Авогардо.

Сначала должны быть сделаны некоторые замечания о принципах теории вероятностей. Пусть из урны, в которой находится очень много черных и столько же белых шаров, в остальном совершенно одинаковых, 20 раз абсолютно произвольно вынимаются шары. Случай, когда будут вытащены сплошь черные шары, нисколько не менее вероятен, нежели тот, когда при первом изъятии появился черный шар, при втором — белый, при третьем опять черный и т. д. поочередно. Большая вероятность того, что на 20 изъятий придется 10 черных и 10 белых, по сравнению с вероятностью изъятий чисто черных происходит только от того, что первому предположению благоприятствует гораздо большее число равновозможных событий, нежели второму. Следовательно, относительная вероятность первого предположения по отношению к последнему есть число $\frac{10!\,10!}{20!}$, которое показывает, как часто можно сделать перестановку в ряду из 10 белых и 10 черных шаров. Если бы в урне было очень много одинаковых шаров, из которых определенное

число было бы окрашено в белый цвет, столько же в черный, столько же в голубой, столько же в красный и т. д., то вероятность того, что вынется a белых, b черных, c красных и т. д. шаров была бы в

$$\frac{(a+b+c+\ldots)!}{a!\,b!\,c!\ldots}^{[3]} \tag{34}$$

раз больше вероятности изъятия шаров одного определенного цвета.

Совершенно так же, как в этом простом примере, случай, когда все молекулы газа имеют равные и одинаково направленные скорости, нисколько не менее вероятен, чем случай, когда каждая молекула газа имеет ту самую скорость и направление скорости, какие она имеет в действительности в некоторый определенный момент. Но, сравнивая первое предположение с предположением о том, что в газе господствует максвелловское распределение скоростей, мы снова находим, что в пользу последнего предположения говорит большее число равновозможных способов, какими оно может быть осуществлено. Чтобы выразить относительную вероятность этих двух предположений через число перестановок, поступаем следующим образом: для всех столкновений, для которых точка скорости одной из столкнувшихся молекул лежала до столкновения в некотором бесконечно малом элементе объема, она оказывается после столкновения, как мы видели (при постоянстве всех других переменных, характеризующих столкновение), в элементе объема точно такой же величины. Деля все пространство на очень большое число ζ равновеликих элементов объема ω (ячейки), мы рассматриваем присутствие точки скорости в каждом таком элементе объема и присутствие ее в каждом другом элементе объема как равновозможные события, точно такие же, какими раньше были изъятие белого, или черного, или голубого шара. На место a, числа вынимания белого шара, ставится теперь $n_1\omega$ — число молекул, точки скоростей которых лежат в первом элементе объема; на место числа b формулы (34) стоит $n_2\omega$ — число молекул, точки скоростей которых лежат во втором элементе объема и т. д. Отсюда вместо формулы (34) мы получаем:

$$Z = \frac{n!}{(n_1\omega)!\,(n_2\omega)!\,(n_3\omega)!} \tag{35}$$

для относительной вероятности того, что точки скоростей $n_1\omega$ молекул лежат в первом элементе объема, $n_2\omega$ молекул — во втором элементе объема и т. д., причем $n=(n_1+n_2+n_3+\ldots)$ есть общее число всех молекул газа. Случай, например, когда все молекулы имели бы равные и одинаково направленные скорости, соответствовал бы случаю, когда все точки скоростей лежат в одной и той же ячейке. Здесь было бы $Z=\frac{h!}{h!}=1$, никакие другие перестановки не были бы возможны. Гораздо вероятнее был бы уже случай, когда половина молекул имеет одну, определенно направленную скорость, а другая половина другую, для всех равную и одинаково направленную скорость. Тогда половина

точек скоростей лежала бы в одной ячейке, вторая половина в другой. Следовательно, было бы:

$$Z = \frac{n!}{\left(\frac{n}{2}\right)! \left(\frac{n}{2}\right)!}$$

и т. д.

Далее, так как число молекул чрезвычайно велико, то $n_1\omega$, $n_2\omega$ и т. д. точно так же должны рассматриваться как очень большие числа.

Мы воспользуемся приближенной формулой:

$$P! = \sqrt{2P\pi}\left(\frac{P}{e}\right)^P,$$

где e — основание натуральных логарифмов, а P — любое большое число *.

Обозначая снова через l натуральный логарифм, мы имеем отсюда:

$$l[(n_1\omega)!] = \left(n_1\omega + \frac{1}{2}\right) ln_1 + n_1\omega(l\omega - 1) + \frac{1}{2}(l\omega + l2\pi).$$

Пренебрегая здесь $\frac{1}{2}$ по отношению к очень большому числу $n_1\omega$ и составляя аналогичные выражения для $(n_2\omega)!$, $(n_3\omega)!$ и т. д., получим

$$lZ = -\omega(n_1 ln_1 + n_2 ln_2 + \ldots) + C,$$

где

$$C = l(n!) - n(l\omega - 1) - \frac{\zeta}{2}(l\omega + l \cdot 2\pi)$$

имеет для всех распределений скоростей одно и то же значение и, следовательно, должно рассматриваться как постоянное. Ибо нас интересует только относительная вероятность распределения различных точек скоростей наших молекул в ячейках ω; само собой разумеется, что разделение на ячейки и, следовательно, величина одной ячейки ω, число ячеек ζ, общее число n молекул и их общая живая сила должны рассматриваться как неизменно заданные. Наиболее вероятное распределение точек скоростей молекул в наших ячейках будет то, для которого lZ будет максимумом, а выражение $\omega[n_1 ln_1 + n ln_2 + \ldots]$ — минимумом. Написав снова $d\xi\, d\eta\, d\zeta$ вместо ω и $f(\xi, \eta, \zeta)$ вместо n_1, n_2 и т. д., мы, тем самым, преобразуем сумму и интеграл и получим

$$\omega(n_1 ln_1 + n_2 ln_2 + \ldots) = \int f(\xi, \eta, \zeta)\, lf(\xi, \eta, \zeta) d\xi\, d\eta\, d\zeta.$$

Но это выражение совершенно тождественно с выражением, в которое переходит данная формулой (28) величина H для случая одного газа. Теорема предыдущего параграфа о том, что H благодаря столкновениям уменьшается, не говорит, следовательно, ничего

* См. Schlömich, Comp. d. hoh. Analysis, Bd. I, 137, 3 Aufl.

другого, как то, что благодаря столкновениям распределение скоростей между молекулами всегда все более и более приближается к наиболее вероятному, коль скоро состояние — молекулярно-неупорядоченное и, следовательно, применима теория вероятностей. Я должен здесь удовольствоваться этим указанием и отослать читателя к «Sitzungsberichte der Wiener Academie», Bd. 76, 11. October 1877.

В связи с этим находится следующее замечание, уже давно сделанное Лошмидтом. Допустим, что газ окружают идеально гладкие упругие стенки. Пусть в начальный момент господствует какое-нибудь маловероятное, но молекулярно-неупорядоченное распределение состояний. Например все молекулы имеют совершенно равные скорости c. По истечении известного времени почти восстановится максвелловское распределение скоростей. Представим себе теперь, что в момент t направление скоростей каждой молекулы изменится на обратное, но величина ее останется прежней. Газ теперь будет пробегать «вспять» все прежние состояния. Таким образом мы получим здесь случай, когда вероятное распределение скоростей благодаря столкновениям переходит в маловероятное, и следовательно, величина H увеличивается. Это ни мало не противоречит доказанному в § 5. Ибо сделанное там предположение, что распределение состояний молекулярно-неупорядоченное, здесь не выполняется, так как после точного обращения всех скоростей каждая молекула не будет сталкиваться с другими так, как того требует теория вероятности, а наоборот, должна двигаться именно так, чтобы столкнуться заранее рассчитанным образом. В приведенном примере, в котором мы предполагали массы всех молекул равными друг другу, все молекулы в начальный момент имели скорость C. После того как в среднем каждая молекула сталкивается один раз, многие молекулы будут иметь другую скорость γ; но за исключением тех немногих молекул, которые сталкивались несколько раз, все остальные, получившие скорость γ, получили ее при столкновении с другой молекулой, которая, в свою очередь, получила скорость $\sqrt{2C^2-\gamma^2}$. Отсюда, если обратить теперь точно все скорости, то почти все молекулы, скорость которых γ, придут в столкновение как раз только с молекулами, скорость которых $\sqrt{2c^2-\gamma^2}$. Следовательно, имеется то, что характеризует молекулярно-упорядоченное состояние.

Тот факт, что теперь H увеличивается, не противоречит законам вероятности; ибо из них следует только маловероятность, но не невозможность увеличения H, и, наоборот, ясно следует, что каждое, даже и очень маловероятное, распределение состояний имеет хотя и малую, но все же отличную от нуля вероятность. Даже когда господствует максвелловское распределение скоростей, случай, что первая, вторая и т. д. молекулы имеют те же самые скорости, которые они имеют в действительности в некоторый определенный момент, ничуть не менее вероятен, чем случай, когда все молекулы имеют одну определенную скорость.

Было бы, однако, совершенно ошибочно заключить отсюда, что каждое движение, при котором H уменьшается благодаря обращению

всех скоростей, переходит в такое, в котором H увеличивается, что оба равновероятны. Пусть для какого-нибудь движения H убывает с момента t_0 до момента t_1. Обращая все скорости, господствующие в момент t_0, мы никоим образом не придем к движению, для которого H должно увеличиваться; наоборот, H, вероятно, снова станет уменьшаться. Только обращая скорости, господствующие в моменте t_1, мы получим движение, для которого H за период времени $t_1 - t_0$ увеличивается, но затем, по законам вероятности, снова уменьшается. Следовательно, движения, для которых H имеет значение, непрерывно близкое к своему минимуму, являются наиболее вероятными.

Движения, для которых H возрастает и достигает значительных величин, или такие, которые от подобных больших значений переходят к своему минимальному значению, в одинаковой степени маловероятны; если же известно, что H в некоторое определенное время имеет большое значение, то в высшей степени вероятно, что эта величина начнет убывать *.

На этом принципе обращения М. Планк основывает доказательство того, что максвелловское распределение скоростей является единственно возможным стационарным распределением.

Однако, насколько мне известно, он не дал доказательства на основе принципа Гамильтона, именно доказательства того, что при обращении всякое стационарное распределение состояний должно перейти опять в стационарное.

Однако можно предположить следующее: Если внезапно изменить знак всех скоростей в газе, обладавшем в течение произвольно длинного промежутка времени стационарным состоянием A (с любым приближением), то мы получим движение B, которое будет продолжаться, находясь в стационарном состоянии (с той же степенью приближения) столь же долго. Мы видели, что молекулярно-неупорядоченное распределение, после обращения всех скоростей на обратные, может перейти в молекулярно-упорядоченное; поэтому можно было бы думать, что движение B будет молекулярно-упорядоченным. Конечно, возможны при определенной форме сосуда такие состояния, которые будут оставаться стационарными сколько угодно долго. Однако это упорядоченное состояние, повидимому, легко может быть уничтожено произвольно малыми изменениями формы сосуда. Предположим, что состояние B не могло оставаться все время в молекулярно-упорядоченном состоянии, и, кроме того, пусть для состояния A каждая скорость столь же вероятна, как и противоположно направленная. В таком случае распределение B должно быть идентично с A, так как, в силу второго предположения, величина и направление каждой скорости как в A, так и в B равновероятны, а в силу первого предположения столкновения происходят согласно с законами теории вероятностей. Но в распределении B каждое обратное столкновение должно происходить так же часто, как соответствующее прямое столкновение в A, так как оба распределения состояний в точности противоположны друг другу. Поэтому в B каждое обратное столкновение точно так же

* Ср. «Nature», 28 февр. 1895 г., Vol. 51, стр. 413.

вероятно, как в A соответствующее прямое. Но так как оба распределения состояний идентичны, то отсюда следует, дальше, что в каждом распределении каждое прямое столкновение точно так же вероятно, как и соответствующее обратное.

Отсюда сейчас же следует уравнение (27), из которого необходимо вытекает максвелловское распределение скоростей.

В случаях, когда нельзя a priori утверждать равную вероятность каждой скорости и точно ей противоположной, например в случае, когда действует сила тяжести, доказательство Планка кажется неприменимым, между тем как минимум-теорема остается действительной*.

Нужно сделать еще одно замечание. Части пространства, которые мы раньше обозначали через $d\omega = d\xi\, d\eta\, d\zeta$, а теперь через $d\omega$, есть элементы объема, т. е., в сущности, только дифференциалы.

Число молекул в единице объема есть хотя и очень большое, но конечное число. (Если мы примем за единицу объема куб. сантиметр, то для воздуха число молекул при обычных условиях равно нескольким триллионам.) Поэтому кажется необычным, что мы рассматриваем выражения $n_1\omega$, $n_2\omega$, $f(\xi, \eta, \zeta, t)d\xi\, d\mu\, d\zeta$ как целые и даже очень большие числа. Можно было бы провести те же вычисления в предположении, что они суть дробные числа; тогда они представляли бы собой обыкновенные вероятности. Однако действительное число вещей является всегда значительно более ясным понятием, чем только их вероятность; последнее приводимое рассуждение нуждалось бы в растянутом дополнении, так как нельзя говорить о числе перестановок дробного числа. Для уничтожения таких сомнений нужно вспомнить, что мы можем выбрать единицу объема настолько большой, насколько нам это желательно. Мы можем допустить наличие такого количества однородного газа в единице объема, что даже если в самом деле само $d\omega$ выбрано малым, в нем всегда лежат точки скоростей еще очень многих молекул. Порядок величины объема, выбранного нами за единицу объема, совершенно не зависит от порядка величины элемента объема $d\omega$ и $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$.

Несколько более рискованным является предположение, которое мы сделаем позже, что не только число молекул в единице объема,

---

* Можно было бы подтвердить соответствующими доказательствами, что следующие случаи невозможны: 1. Кроме максвелловского существует еще второе, молекулярно-неупорядоченное стационарное состояние, в котором каждая скорость не точно так же вероятна, как направленная прямо противоположным образом, и, наконец, третье, получающееся при обращении второго. 2. Кроме максвелловского (наивероятнейшего) распределения, которое далеко не всегда может перейти благодаря обращению в молекулярно-упорядоченное (так как иначе молекулярно-упорядоченное состояние было бы так же вероятно, как и неупорядоченное), существует еще редкое, молекулярно-неупорядоченное стационарное распределение состояний, которое благодаря обращению переходит в молекулярно-упорядоченное. 3. Существует также стационарное молекулярно-упорядоченное распределение состояний. Пункты 2 и 3 относятся также к случаю отсутствия внешних сил. Невозможность случая 3 не может быть доказана посредством минимум-теоремы и, вероятно, вообще не может быть доказана без ограничивающих условий. Само собой разумеется, что понятие «молекулярно-неупорядоченное» есть только предельный случай, к которому начальное молекулярно-упорядоченное состояние приближается теоретически бесконечно долгое время, а практически очень быстро.

точки скоростей которых лежат в дифференциале объема, но и число молекул, центры которых находятся в элементе объема, бесконечно велико. Последнее предположение становится несправедливым, коль скоро оно относится к явлениям, в которых конечное изменение свойств газа происходит на расстояниях, не особенно больших по сравнению со средней длиной пути (звуковые волны с длиной волны $^1/_{100}$ *мм*, радиометрические явления, трения газа в вакууме Шпренгеля и т. д.). Во всех остальных случаях явления происходят в столь больших пространствах, что можно построить элемент объема таким образом, что для видимого движения он может рассматриваться как дифференциал, но все еще содержит очень много молекул. Это пренебрежение малыми членами, порядок величины которых совершенно не зависит от порядка величин окончательного результата, будет, конечно, отличаться от пренебрежения членами, имеющими такой же порядок величины, как и те, из которых выводится конечный результат (начало в § 14).

В то время как последнее пренебрежение обусловливает ошибки результата, первое есть только необходимое следствие атомистического воззрения, для которого смысл полученного результата является характерным, и тем более допустимо, чем меньше принимаются размеры молекулы по сравнению с размерами видимого тела. В самом деле, с точки зрения атомистики дифференциальные уравнения теории упругости и гидродинамики в действительности не точны, а являются только приближенными формулами, которые тем точнее, чем больше размеры, внутри которых происходит рассматриваемое видимое движение по отношению к размерам молекулы. Точно так же закон распределения скоростей между молекулами не является в действительности математически точным, поскольку число молекул не есть математически бесконечно большое число. Невыгода, происходящая от того, что мы отказываемся от претензии на совершенную точность гидродинамических дифференциальных уравнений, искупается преимуществом их большей наглядности.

§ 7. Закон Бойля-Шарля-Авогадро. Выражение для сообщенной теплоты

Мы приступим теперь к решению уравнений (27). Последние являются только специальным случаем уравнений (147), которые мы будем рассматривать в § 18. Из этих уравнений следует, как мы там подробно докажем, что функции f и F должны быть независимы от направления скорости и зависят только от величины последней. Мы могли бы провести это доказательство таким же образом и для специального случая. Исключительно для того, чтобы не повторяться, мы предполагаем здесь без доказательства, что ни форма сосуда, ни какое-либо другое специальное обстоятельство не оказывают влияния на распределение состояний. Так как тогда все направления в пространстве равноправны, функции f и F должны быть независимыми от направления и могут быть только функциями величин соответствующих скоростей c и c_1. Если положить $f = e^{\psi(mc^2)}$

и $F=e^{\Phi(m_1c_1^2)}$, то последнее из уравнений (27) преобразуется в следующее:

$$\varphi(mc^2) + \Phi(m_1c_1^2) = \varphi(mc'^2) + \varphi(mc^2+m_1c_1^2 - mc'^2).$$

Очевидно, что здесь обе величины mc^2, $m_1c_1^2$ совершенно не зависят друг от друга и третья величина mc'^2 также может принимать, независимо от первых двух, все значения от нуля до $mc^2+m_1c_1^2$. Поэтому, обозначая эти три величины через x, y, z и беря частные производные от обеих частей последнего уравнения сначала по x, затем по y, наконец, по z, прежде всего получим:

$$\varphi'(x) = \Phi'(x+y-z),$$
$$\Phi'(y) = \Phi'(x+y-z),$$
$$0 = \varphi'(z) = \Phi'(x+y-z),$$

откуда следует:

$$\varphi'(x) = \Phi'(y) = \varphi'(z).$$

Так как первое уравнение не содержит ни y, ни z, а второе и третье ему равны, то второе уравнение не должно содержать y и третье z. Но они также не содержат других переменных: следовательно, они должны быть постоянными; так как, к тому же, они равны друг другу, то, следовательно, производные обеих функций φ и Φ равны одному и тому же постоянному $-h$, откуда сейчас же следует:

$$f = ae^{-hmc^2}, \qquad F = Ae^{-hm_1c_1^2}. \tag{36}$$

Совершенно ясно, что число dn_c молекул в единице объема, скорости которых в произвольном направлении лежат между величинами c и $c+dc$, равно числу тех молекул, для которых точки скоростей лежат между двумя сферическими поверхностями, проведенными из центра координат радиусами c и $c+dc$, следовательно в пространстве, объем которого $d\omega = 4\pi c^2 dc$. Отсюда имеем, согласно формуле (11):

$$dn_c = 4\pi a e^{-hmc^2} c^2\, dc. \tag{37}$$

Молекулы, для которых величины скоростей лежат между c и $c+dc$, причем направление скоростей образует с неподвижной прямой (например осью абсцисс) угол, лежащий между ϑ и $\vartheta+d\vartheta$, совпадают с числом таких молекул, для которых точки скоростей лежат в кольце, образованном обеими вышеупомянутыми сферами радиусов c и $c+dc$ и двумя коническими поверностями, вершины которых лежат в начале координат, оси совпадают с осью абсцисс, а образующие составляют с осью углы ϑ и $\vartheta+d\vartheta$. Так как это кольцо имеет объем $2\pi c^2 \sin\vartheta \cdot dc\, d\vartheta$, то число $dn_{c\vartheta}$ только что описанных молекул определяется следующим выражением:

$$dn_{c,\vartheta} = 2\pi a e^{-hmc^2} c^2 \sin\vartheta \cdot dc\, d\vartheta = \frac{dn_c \sin\vartheta \cdot d\vartheta}{2}. \tag{38}$$

Интегрируя выражение (37) по всем возможным значениям скоростей, следовательно, относительно c от 0 до ∞, мы получаем общее число n молекул в единице объема. Это и следующее интегрирование легко производятся при помощи двух известных формул интегрального исчисления:

$$\left.\begin{aligned}\int_0^\infty c^{2k} e^{-\lambda c^2}\, dc &= \frac{1\cdot 3\ldots(2k-1)\sqrt{\pi}}{2^{k+1}\sqrt{\lambda^{2k+1}}},\\ \int_0^\infty c^{2k+1} e^{\lambda c^2} dc &= \frac{k!}{2\lambda^{k+1}}.\end{aligned}\right\} \tag{39}$$

Тогда получаем:

$$n = a\sqrt{\frac{\pi^3}{h^3 m^3}}, \tag{40}$$

и поэтому, вместо формул (36) и (37), можно написать:

$$f = n\sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}}\, e^{-hmc^2}, \tag{41}$$

$$F = n_1\sqrt{\frac{h^3 m_1^3}{\pi^3}}\, e^{-hm_1 c_1^2}, \tag{42}$$

$$dn_c = 4n\sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}}\, e^{-hmc^2} c^2\, dc. \tag{43}$$

Умножая число dn_c на квадрат скорости c^2 тех самых молекул, число которых равно dn_c, интегрируя по всем возможным значениям скоростей и, в заключение, деля результат на общее число n всех молекул в единице объема, мы получаем величину, которую назвали средним значением квадрата скорости и обозначили через $\overline{c^2}$. Следовательно, имеем:

$$\overline{c^2} = \frac{\int_0^\infty c^2 dn_c}{\int_0^\infty dn_c} = \frac{3}{2hm}. \tag{44}$$

Аналогичным образом находим значение средней скорости:

$$\overline{c} = \frac{\int_0^\infty c\, dn_c}{\int_0^\infty dn_c} = \frac{2}{\sqrt{\pi hm}}. \tag{45}$$

Следовательно, имеем:

$$\frac{\overline{c^2}}{(\overline{c})^2} = \frac{3\pi}{8} = 1{,}178. \tag{46}$$

Отложим теперь на оси абсцисс различные значения c и для них нанесем ординаты, длины которых пропорциональны величине $c^2 e^{-hmc^2}$ и, следовательно, пропорциональны вероятности того, что скорость лежит между c и $c + dc$, причем dc имеет для всех c одно и то же значение. Мы получаем, таким путем, кривую, наибольшая ордината которой соответствует абсциссе

$$c_w = \frac{1}{\sqrt{hm}}. \tag{47}$$

Эту абсциссу называют обыкновенно наиболее вероятной скоростью.

Если нанести значение квадрата скорости $x = c^2$ на оси абсцисс и строить ординаты пропорциональными вероятности того, что c^2 лежит между x и $x + dx$, причем для всех x дифференциалы dx принимаются равными, то ординаты будут пропорциональны $\sqrt{x}\, e^{-hm\lambda}$. Наибольшая ордината соответствует $x = \frac{1}{2hm}$, что соответствует не скорости $c = c_\omega$, а скорости $c = \frac{c_\omega}{\sqrt{2}}$. Можно было бы $\frac{c_\omega^2}{2}$ в определенном смысле принять как наиболее вероятный квадрат скорости.

Рассмотрим в газе поверхность с площадью, равной единице, и будем искать среднюю скорость всех молекул, ударившихся о нее в единицу времени, среднюю или наиболее вероятную скорость; таким образом мы найдем снова величины, отличающиеся от тех, которые мы определили как среднюю скорость и наиболее вероятную скорость.

Следовательно, все эти выражения, без точного определения того, как взято среднее, никоим образом не будут определены однозначно. С подобной многозначностью мы встретимся снова при определении средней длины пути.

Так как

$$c^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2,$$

то

$$\bar{\xi}^2 = \eta^2 = \zeta^2 = \frac{1}{3}\bar{c}^2 = \frac{1}{2hm}. \tag{48}$$

Таким же путем мы могли бы вычислить разнообразнейшие средние значения. Мы имели бы, например:

$$\bar{\xi}^1 = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\int\int \xi^4 e^{-hm(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta}{\int_{-\infty}^{+\infty}\int\int e^{-hm(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta} = \frac{\int_0^\infty \xi^4 e^{-hm\xi^2}\, d\xi}{\int_0^\infty e^{-hm\xi^2}\, d\xi} = \frac{3}{4h^2m^2} = 3(\bar{\xi}^2)^2. \tag{49}$$

Аналогичные рассуждения справедливы, конечно, и для второго газа, и так как для обоих газов одной смеси h должно иметь одно и то же значение, то из формулы (44) для двух смешанных газов следует, как велика должна быть плотность каждого из них:

$$m\bar{c}^2 = m_1\bar{c}_1^2. \tag{50}$$

Если два сорта молекул газа смешаны в одной части пространства, то в общем случае молекулы одного сорта будут сообщать живую силу молекулам другого сорта, или наоборот. Вышеприведенное уравнение говорит о том, что ни то, ни другое не имеет место, что, следовательно, оба сорта газа, какова бы ни была их плотность и прочие свойства, находятся в тепловом равновесии, если оба имеют максвелловское состояние и если средняя живая сила молекулы имеет для каждого из сортов газа одно и то же значение.

Чтобы судить о том, имеют ли два газа одинаковую температуру, или имеет ли один газ большей плотности ту же температуру, что и однородный с ним меньшей плотности, мы должны представить себе, что оба рассматриваемые газа разделяются теплопроводящей стенкой, и спросить о тепловом равновесии в этом случае. Молекулярные процессы в такой теплопроводящей твердой стенке не могут быть подвергнуты вычислениям на основании столь простых принципов. Но все же вполне вероятно и может быть подтверждено вычислениями (вообще только при известных условиях), что только что найденные условия теплового равновесия остаются справедливыми. Опытным доказательством справедливости этих условий является тот факт, что расширение газа в вакууме и диффузия двух газов совершается без заметной тепловой реакции. При этом предположении вообще, если два газа обладают одинаковыми свойствами, но имеют разные плотности, или мы имеем два различных газа, но эти газы и в том и в другом случае находятся в тепловом равновесии, т. е. имеют одинаковую температуру, то средняя живая сила должна быть у одного газа такая же, как и другого. Температура может быть, следовательно, только одинаковой для всех газов функцией средней живой силы молекулы.

Из формулы (6) [4] следует сейчас же, что для двух газов одинаковой температуры, если при этом давления на единицу поверхности равны, $p = p_1$, следовательно, числа молекул в единице объема равны, т. е. известный закон Авогадро. Так как, кроме того, для одного и того же газа m постоянно, то отсюда следует, что для одного и того же газа при равных температурах, но переменных давлениях $\bar{c}^2$ постоянно; а отсюда имеем, согласно формуле (7), что давление p пропорционально плотности ϱ, т. е. закон Бойля-Мариотта.

Выберем теперь определенный газ, по возможности близкий к идеальному, например водород, за нормальный газ. Для нормального газа пусть давление, плотность, масса и скорость молекулы обозначаются через P, ϱ', M и C. Для какого-либо другого произвольного газа соответствующие величины должны обозначаться строчными буквами.

Выберем нормальный газ постоянного объема, следовательно постоянной плотности, за термометрическую субстанцию; иначе, выбираем меру температуры так, чтобы температура T была пропорциональна давлению нормального газа на единицу поверхности при постоянной плотности. В таком случае в формуле $p = \frac{\varrho' \bar{c}^2}{3}$ при постоянном ϱ' температура T должна быть пропорциональна p и, следова-

тельно, пропорциональна $\overline{c^2}$. Обозначая фактор пропорциональности через $3k$, имеем, следовательно, для этой плотности

$$\overline{c^2} = 3kT. \tag{51}$$

Если нормальный газ имеет другую плотность, но $\overline{c^2}$ имеет прежнее значение, то и температура остается прежней. Отсюда R также не зависит от плотности и формула $p = \frac{\varrho\,\overline{c^2}}{3}$ переходит в $p = R\varrho' T$. Постоянное R можно выбрать произвольным, например так, чтобы разность между температурой, которую газ принимает при соприкосновении с тающим льдом, и температурой, которую он принимает при соприкосновении с кипящей водой, была равна 100. Но тем самым определяется абсолютное значение температуры тающего льда. Ибо ее отношение к разности температур (100) между кипящей водой и тающим льдом должна быть равна отношению давления водорода при последней температуре и разности давления этого газа между обеими температурами. Эта пропорция дает температуру тающего льда, примерно, равную 273.

Для другого газа, к которому относятся маленькие буквы, получаем тем же путем, $p = \frac{\varrho\overline{c^2}}{3}$, и так как при равных температурах $m\overline{c^2} = M\overline{C^2}$, то из уравнения (51) следует:

$$\overline{c^2} = \frac{M\overline{C^2}}{m} = 3\,\frac{M}{m}\,RT = \frac{3R}{\mu}\,T = 3rT, \tag{51a}$$

где $\mu = \frac{m}{M}$ есть так называемый молекулярный вес, т. е. отношение массы или веса одной молекулы (молекулой мы называем независимую от других частей свободно движущуюся часть данного тела) упомянутого газа к массе молекулы нормального газа. Подставляя это значение $\overline{c^2}$ в уравнение $p = \frac{\varrho\overline{c^2}}{3}$, мы получаем для любого другого газа

$$p = \frac{R}{\mu}\,\varrho T = r\varrho T, \tag{52}$$

где r есть газовая постоянная упомянутого газа, а R имеет одно и то же значение для всех газов. Уравнение (52) есть известное выражение для объединенного закона Бойля-Шарля-Мариотта.

§ 8. Удельная теплота. Физический смысл величины H

Рассмотрим теперь однородный газ произвольного объема Ω. Сообщим ему количество теплоты, равное dQ (измеренную в единицах работы). Вследствие этого температура газа должна увеличиться на dT, объем же на $d\Omega$. Положим $dQ = dQ_1 + dQ_4$, где dQ_1 представляет собой теплоту, которая идет на повышение молекулярной энергии газа, dQ_4 — теплоту, которая идет на внешнюю работу. Если молекулы суть идеально гладкие шары, то при столкновении не появляются силы, производящие вращение. Мы полагаем, что такие силы

вообще не существуют. В таком случае, если бы даже молекула имела какое-либо вращательное движение, то это движение во всяком случае не менялось бы от сообщения количества теплоты dQ. Следовательно, общее количество теплоты dQ_1 должно было бы итти на увеличение живой силы летящей молекулы, которую мы обозначили как живую силу поступательного движения молекулы. До сих пор мы рассматривали только этот случай, но, чтобы в дальнейшем не повторять одних и тех же вычислений, мы проведем последующие вычисления для общего случая, когда молекула имеет другую форму или когда она состоит из нескольких движущихся по отношению друг к другу частей или атомов. В таком случае, кроме поступательного движения молекул, можно представить себе еще другое, внутримолекулярное, движение и работу сил, удерживающих атомы вместе, т. е. внутримолекулярную работу. В таком случае полагаем $dQ_1 = dQ_2 + dQ_3$, обозначая через dQ_2 теплоту, идущую на увеличение живой силы поступательного движения, через dQ_3 — теплоту, идущую на увеличение живой силы внутримолекулярного движения и на внутримолекулярную работу. Под живой силой поступательного движения молекул всегда следует понимать живую силу всей массы молекулы, сконцентрированной в ее центре тяжести.

Мы доказали, что при увеличении объема газа при постоянной температуре живая сила поступательного движения, а также закон распределения различных поступательных скоростей между молекулами остаются неизменными. Молекулы просто отходят дальше друг от друга, проходя соответственно большие расстояния между двумя столкновениями. Благодаря этому столкновения станут только реже, но общий характер их остается совершенно неизменным. Отсюда, если мы даже еще не исследовали внутримолекулярного движения, мы все же можем считать вероятным, что одно только разрежение столкновений, вследствие расширения при постоянной температуре, в среднем не меняет внутримолекулярного движения как за время столкновений, так и за период от одного столкновения до другого. При этом длительность одного столкновения всегда рассматривается как исчезающее малое по отношению к промежутку времени между двумя последующими столкновениями. Как живая сила поступательного движения, так, следовательно, и внутримолекулярное движение и внутримолекулярная потенциальная энергия могут быть только функциями температуры. Поэтому увеличение каждой такой энергии равно приращению температуры dT, умноженному всегда на функцию температуры; если мы полагаем $dQ_3 = \beta\, dQ_2$, то β может быть только функцией температуры. Мы можем в любой момент возвратиться к только что рассматриваемому случаю совершенно гладкой шарообразной молекулы, положив $\beta = 0$. Число молекул нашего газа в объеме Ω есть $n\Omega$, и так как средняя живая сила поступательного движения молекулы есть $\frac{m\bar{c}^2}{2}$, то общая живая сила поступательного движения всех молекул равна:

$$\frac{n\Omega m}{2}\,\bar{c}^2,$$

или, обозначая общую массу газа через k:

$$\frac{k}{2}\bar{c}^2,$$

так как совершенно очевидно, что $k = \varrho\Omega = nm\Omega$.

Кроме того, так как общая масса газа не изменяется благодаря притоку теплоты, то приращение живой силы поступательного движения молекул равно

$$\frac{k}{2}\, d(\bar{c}^2).$$

Измеряя теплоту в единицах работы, мы получаем, следовательно, dQ_2. Но, согласно уравнению (51a), имеем:

$$d\bar{c}^2 = \frac{3R}{\mu}\, dT,$$

откуда следует:

$$dQ_2 = \frac{3kR}{2\mu}\, dT;\ dQ_1 = dQ_2 + dQ_3 = \frac{3(1+\beta)\,kR}{2\mu}\, dT.$$

Как известно, внешняя работа газа равна $p \cdot d\Omega$; это есть, следовательно, также идущая на нее теплота dQ_4, измеренная в единицах работы. Так как общая масса $k = \varrho\Omega$ при нагревании остается неизменной, то отсюда:

$$d\Omega = k d\left(\frac{1}{\varrho}\right),$$

а из уравнения (52) имеем сверх того:

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{R}{\mu}\cdot\frac{T}{p},$$

откуда

$$dQ_4 = \frac{Rkp}{\mu}\, d\left(\frac{T}{p}\right) = \frac{Rk}{\mu}\, \varrho T d\left(\frac{1}{\varrho}\right).$$

Подставляя все эти значения, мы получаем выражения для общего количества сообщенной теплоты:

$$dQ = dQ_1 + dQ_4 = \frac{Rk}{\mu}\left[\frac{3(1+\beta)}{2}\, dT + p d\left(\frac{T}{p}\right)\right] =$$

$$= \frac{Rk}{\mu}\left[\frac{3(1+\beta)}{2}\, dT + \varrho T d\left(\frac{1}{\varrho}\right)\right]. \qquad (53)$$

Если объем постоянный, то $\frac{d\Omega}{k} = d\left(\frac{1}{\varrho}\right) = 0$, и, следовательно, сообщенная теплота будет равна:

$$dQ_v = \frac{3Rk}{2\mu}(1+\beta)\, dT.$$

Если, напротив, давление постоянно, то $d\left(\frac{T}{p}\right) = \frac{dT}{p}$, и сообщенная теплота будет равна:

$$dQ_p = \frac{Rk}{2\mu}\,[3(1+\beta)+2]\,dT.$$

Деля dQ на общую массу k, мы получаем количество теплоты, сообщенной единице массы. Деля еще на dT, мы получаем количество теплоты, необходимое для повышения температуры единицы массы газа на единицу, так называемую удельную теплоту. Следовательно, удельная теплота газа при постоянном объеме равна:

$$\gamma_v = \frac{dQ_v}{k\cdot dT} = \frac{3R}{2\mu}\,(1+\beta). \tag{54}$$

С другой стороны, удельная теплота при постоянном давлении равна:

$$\gamma_p = \frac{R}{2\mu}\,[3(1+\beta)+2]. \tag{55}$$

В обоих выражениях все величины, кроме β, постоянны, β же может быть функцией температуры. Кроме того, так как R относится только к нормальному газу и отсюда имеет для всех газов одно и то же значение, то как произведение $\gamma_p\cdot\mu$, так и произведение $\gamma_v\cdot\mu$ и, следовательно, произведение удельных теплот на молекулярный вес имеют одно и то же значение для всех тех газов, для которых β имеет одно и то же значение (в частности для тех газов, для которых β равно нулю). Разность удельных теплот $\gamma_p - \gamma_v$, измеренная в механических единицах, для каждого газа равняется его газовой постоянной. Отсюда имеем:

$$\gamma_p - \gamma_v = r = \frac{R}{\mu}. \tag{55a}$$

Произведение этой разности на молекулярный вес μ постоянно для всех газов и равно R. Отношение удельных теплот равно:

$$\varkappa = \frac{\gamma_p}{\gamma_v} = 1 + \frac{2}{3(1+\beta)}, \tag{56}$$

и обратно:

$$\beta = \frac{2}{3(\varkappa-1)} - 1. \tag{57}$$

В случае, который мы до сих пор единственно рассматривали, молекулы суть идеальные шары, $\beta = 0$, откуда $\varkappa = 1^2/_3$. Это значение и в самом деле нашли Кунт и Варбург для паров ртути, а в последнее время Рамзи также для аргона и гелия; для всех других до сих пор исследованных газов $\varkappa$ меньше, и, следовательно, внутримолекулярное движение должно существовать.

Общее выражение (53) для dQ не есть полный дифференциал содержащихся в нем переменных T и ϱ, но, деля его на T, мы получаем

полный дифференциал, так как β есть функция только t. Если β постоянное, то получаем:

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{Rk}{\mu}\left[T^{\frac{3}{2}(1+\beta)}\varrho^{-1}\right] + \text{const.}$$

Это есть, следовательно, так называемая энтропия газа.

Если несколько газов помещаются в разных сосудах, то само собой понятно, что общая сообщенная им теплота равна сумме теплот, сообщенных каждому газу в отдельности; отсюда их общая энтропия равна сумме энтропий каждого газа в отдельности, независимо от того, имеют ли газы одну и ту же или разные температуры. Если несколько газов, массы которых $k_1, k_2 \ldots$, парциальные давления которых $p_1, p_2 \ldots$, а парциальные плотности $\varrho_1, \varrho_2 \ldots$, смешаны в одном сосуде объемом Ω, то их общая молекулярная энергия всегда равна сумме энергий составных частей. Общая работа равна $(p_1 + p_2 + \ldots)d\Omega$, причем

$$\Omega = \frac{k_1}{\varrho_1} = \frac{k_2}{\varrho_2} \ldots, \quad p_1 = \frac{R}{\mu_1}\varrho_1 T, \quad p_2 = \frac{R}{\mu_2}\varrho_2 T \ldots$$

Отсюда сейчас же следует, что дифференциал теплоты, сообщенной этой смеси, имеет значение:

$$dQ = R\sum \frac{k}{\mu}\left[\frac{3(1+\beta)}{2}T + \varrho T d\left(\frac{1}{\varrho}\right)\right].$$

Отсюда следует дальше, что общая энтропия нескольких газов, если β для каждого из них постоянно, равна:

$$R\sum \frac{k}{\mu} l\left[T^{\frac{3}{2}(1+\beta)}\varrho^{-1}\right] + \text{const}, \tag{58}$$

причем некоторые из них могут находиться в разных сосудах, другие могут быть произвольным образом смешаны; только в последнем случае ϱ есть парциальная плотность, и все смешанные газы должны, конечно, иметь одну и ту же температуру. Из опыта вытекает, что постоянная (const) не испытывает изменения вследствие смешения, пока T и p не изменяются.

Так как мы уже узнали физическое значение всех других величин, займемся в заключение рассмотрением физического смысла величины, обозначенной в § 5 через H; причем, предварительно конечно, ограничим себя единственным рассмотренным в § 5 случаем, когда молекулы суть идеальные шары и, следовательно, отношение удельных теплот $\varkappa = 1^2/_3$.

Мы получаем из формулы (28) для единицы объема одного газа $H = \int f l f d\omega$; для стационарного состояния

$$f = ae^{-hmc^2},$$

откуда

$$H = la\int f\,d\omega - hm\int c^2 f\,d\omega.$$

Но так как $\int f\,d\omega$ равен общему числу n молекул и, кроме того,

$$\int c^2 f\,d\omega = n\bar{c^2} = \frac{3n}{2hm},$$

то поэтому

$$H = n\left(la - \frac{3}{2}\right).$$

Дальше, из уравнений (44) и (51а) имеем:

$$\frac{3}{2hm} = \bar{c^2} = \frac{3RM}{m}\,T,$$

откуда

$$h = \frac{1}{2RMT},$$

и, согласно уравнению (40),

$$a = h\sqrt{\frac{h^3m^3}{\pi^3}} = \varrho T^{-\frac{3}{2}}\sqrt{\frac{m^3}{8\pi^3 R^3 M^3}}.$$

Откуда имеем, с точностью до постоянной,

$$H = nl\left(\varrho T^{-\frac{3}{2}}\right).$$

Мы видим, что H с точностью до постоянной представляет собой логарифм вероятности соответствующего состояния газа.

Вероятность одновременного наступления нескольких событий есть произведение отдельных вероятностей соответствующих событий, следовательно, логарифм первой вероятности есть сумма логарифмов отдельных вероятностей. Отсюда логарифм вероятности состояния для газа в удвоенном объеме равен $2H$, утроенном $3H$, в объеме Ω равен ΩH. Но логарифм вероятности $\mathfrak{W}$ расположения молекул и распределение состояний между ними во многих газах есть:

$$l\mathfrak{W} = -\sum \Omega H = -\sum \Omega nl\left(\varrho\, T^{-\frac{3}{2}}\right),$$

причем суммирование распространяется и на все находящиеся налицо газы. Это свойство сложения логарифмов вероятностей для смеси газов уже было выражено формулой (28).

Умножая выражение на равную для всех газов постоянную величину RM (понимая под M массу молекулы водорода), получаем

$$RM\ l\mathfrak{W} = -\sum RM\Omega\, nl\left(\varrho T^{-\frac{3}{2}}\right) = R\sum \overset{k}{\mu}\, l\left(\varrho^{-1} T^{\frac{3}{2}}\right).$$

В природе всегда существует тенденция перехода от маловероятного состояния к более вероятному. Отсюда, если $\mathfrak{W}$ для одного состояния меньше, чем для другого, то, если даже для выполнения перехода

от первого состояния ко второму и потребуется воздействие чуждого тела, переход все же будет возможен без того, чтобы в этом чуждом теле наступили какие-либо длительные изменения. Если, напротив, для второго состояния $\mathfrak{W}$ меньше, чем для первого, то переход может случиться только тогда, когда другое, чуждое, тело принимает благодаря этому более вероятное состояние. Но так как величина $RM\,l\mathfrak{W}$, с своей стороны, отличается от $-H$ только постоянным множителем и постоянным слагаемым и увеличивается и уменьшается вместе с $\mathfrak{W}$, то мы можем утверждать о нем то же, что и о $\mathfrak{W}$. Но величина $RM\,l\mathfrak{W}$ в нашем случае, где отношение теплот равно $1^2/_3$, есть действительно общая величина энтропии суммы всех газов.

Это вытекает сейчас же, если положить в уравнении (58), совпадающем с опытом, $\beta=0$. Тот факт, что в природе энтропия стремится к своему максимуму, доказывает, что при всяком взаимодействии реальных газов (диффузия, теплопроводность и т. д.) отдельные молекулы вступают во взаимодействие согласно законам теории вероятностей, или, по крайней мере, ведут себя так же, как рассматривавшиеся нами фиктивные молекулярно-неупорядоченные газы.

Таким образом второй закон термодинамики оказывается положением теории вероятностей. Правда, для того чтобы не слишком усложнять понимание чрезмерно большой общностью, мы доказали это только для одного специального случая; точно так же мы только наметили доказательство того, что величина ΩH для одного газа произвольного объема Ω (для нескольких газов величина $\Sigma\Omega H$) благодаря столкновениям может только уменьшаться и, следовательно, должна рассматриваться как мера вероятности состояния.

Однако данное доказательство легко может быть распространено, и оно будет полностью проведено в конце § 19. Сделанные нами выводы могут быть также значительно обобщены и углублены.

Даже если допустить, что теория газов имеет значение только как механическая картина, я все же думаю, что именно это толкование принципа энтропии, к которому она привела нас, одно только объясняет суть дела правильным образом. В известном отношении мы даже обобщаем здесь принципы энтропии тем, что определяем энтропию газа, находящегося не в стационарном состоянии.

§ 14. Возражения против применения статистического метода в теории газов [5]

Доказательство максвелловского закона распределения скоростей никоим образом нельзя понимать так, как будто можно доказать на основании одних только уравнений механики, что состояние некоторого конечного числа газовых молекул, заключенных в пространстве ограниченном абсолютно упругими стенками, независимо от их начального состояния, с математической необходимостью должно приближаться к стационарному конечному состоянию, которое затем будет существовать вечно.

Что это невозможно, следует уже из того, — как неоднократно

подчеркивалось *, — что если бы в некоторый момент времени изменить направления скоростей всех молекул на прямо противоположные без изменения их величин, то газ должен был бы пробежать все состояния в обратном порядке.

Пуанкаре ** выводил это из совершенной симметрии уравнений движения механики по отношению к положительному и отрицательному направлению времени, что делает их непригодными для объяснения односторонних течений естественных процессов. К такому же результату пришел Цермело *** посредством следующих соображений.

Как мы увидим в § 27 ****, теорема Лувилля утверждает, что если бесконечно большое число механических систем имеет бесконечно близкие начальные условия, то произведение дифференциалов обобщенных координат и импульсов, которое показывает, между какими пределами последние заключаются, не изменяет своей величины со временем.

Отсюда Пуанкаре выводит заключение, при рассмотрении некоторых вопросов, стоящих в связи с проблемой трех тел, что, за исключением особых случаев, любая механическая система, движущаяся так, что все ее обобщенные координаты и импульсы постоянно находятся между конечными пределами, спустя достаточно долгое время всегда снова еще раз должна подойти сколь угодно близко к ее начальному состоянию; спустя соответственно долгое время это должно произойти еще раз и т. д. *****.

Этой теоремой пользуется Цермело, чтобы доказать, что система конечного числа молекул, заключенных в жесткий, неизменяющийся сосуд, вообще не может приближаться к стационарному состоянию, но должна всегда снова периодически пробегать одни и те же состояния.

Хотя эти соображения и дают очень много для объяснения теорем кинетической теории газов, они все же ни в коем случае не являются опровержением тех теорем, которые являются простыми теоремами теории вероятностей. То обстоятельство, что замкнутая система очень большого числа механических элементов, если время движения этой системы длится произвольно долго, должна снова еще раз принять маловероятное состояние, не есть опровержение теорем теории газов; напротив, оно само вытекает из последних, ибо для замкнутой системы конечного числа материальных точек вероятность того, что эта система примет произвольное состояние, отличное от состояния теплового равновесия, правда, чрезвычайно мало, но никогда математически не может быть равно нулю.

Состояние теплового равновесия отличается только тем, что ему соответствуют наиболее часто встречающиеся типы распреде-

---

* *Breton*, «Mondes», 2 (1875), p. 38; *Loschmidt*, «Wien. Ber.» (2) 73 (1876), p. 139; *Boltzmann*, «Wien. Ber.» (2) 75, 11. Januar (1877). Многочисленные послания в «Nature» 51 от 25 Oct. 1894 до 18 Apr 1895, особенно *Burbury*, 22 Nov. 1894, *Boltzmann*, 28 Febr. 1895.

** *Poincaré*, Paris, C. R., 108 (1889), p. 550; «Thermodinamique», p. 422.

*** *Zermelo*, «Ann. Phys. Chem.», 57 (1896), p. 485; 59 (1896), p. 793.

**** «Phys. Zeitschr.» 1 (1900), p. 317; *Boltzmann*, «Ann. Phys. Chem.» 57 (1896), p. 773; 60 (1897), p. 392.

***** См *Boltzmann*, «Wien. Ber.» (2) 106 (1897), p. 12.

ления живой силы между механическими элементами, в то время как другие состояния являются редкими, исключительными. Только по этой причине всякое (за единичными вычетами) исключительное состояние, если проследить его в его развитии вперед и в прошлое, приближается к тепловому равновесию и остается там в течение чрезвычайно большого, но не математически бесконечно большого времени, если число механических элементов не есть математически бесконечно большое число.

Следовательно, в чисто математическом отношении существует полнейшее согласие между основными уравнениями теории газов и теоремой, которую развил Цермело; последняя являлась бы опровержением теории газов только в том случае, если бы из нее вытекало, например, что за наблюдаемый промежуток времени следовало бы ожидать разделения продиффундировавших друг в друга газов.

Но мы не можем представить себе, будто из теории Цермело следовало бы, что два диффундирующих друг в друга газа, например, ежедневно несколько раз смешиваются и снова разъединяются. Напротив, время, в течение которого можно было бы ожидать такого доступного наблюдению разъединения, настолько, к нашему успокоению, велико, что исключена всякая возможность наблюдения такого события. Этот промежуток времени имеет такой же порядок величины, как и тот, в течение которого можно было бы ожидать, по закону теории вероятностей, что все дома какого-либо большого города загорятся в один и тот же день; и мы ошибались бы, думая, что такая малая вероятность чем-нибудь практически отличается от невозможности *.

Теоретически, однако, второй основной закон термодинамики (закон необратимости естественных процессов) получает, таким образом, особое освещение. Мы получим с этой точки зрения наилучшее представление о связи теоремы H с временной обратимостью всех механических процессов, если вместе с Больцманом ** построим кривую H, т. е. если на оси абсцисс будем откладывать время, а на оси ординат — соответствующие значения величины H, составленной для чрезвычайно большого, но конечного числа газовых молекул, заключенных в замкнутом объеме. Ординаты этой кривой на огромном протяжении почти точно равны минимальному значению H, и только чрезвычайно редко появляются отступления больших размеров (горбы кривой H); каждый горб появляется тем значительно реже, чем он выше других, хотя бы и в незначительной степени.

Если мы будем исходить из некоторого значения H, значительно большего, чем минимальное значение, то с очень большой вероятностью и очень скоро — будем ли мы перемещать в сторону положительного или отрицательного направления абсцисс, — мы приблизимся к минимальному значению H, которое остается без изменения очень долгое время.

Желая представить себе весь мир в рамках этой картины, можно считать — если вообразить, что длительность существования мира

---

* *Lord Kelvin*, «Edinb. Soc.» 8 (1873), p. 325; «Nature» 9, p. 441.

** *Boltzmann*, «Math. Ann.» 50 (1898), p. 325.

будет продолжаться произвольно долго — что в том или другом месте известные его части значительно отступают от теплового равновесия. Пока они приближаются к этому равновесию, все процессы для обитателей этих частей мира являются необратимыми, и им кажется, поэтому, что положительное и отрицательное направление времени различаются между собой, в то время как для мира, как целого, такого различия нет. Статистический метод показывает, следовательно, что необратимость процессов в малых, по сравнению со всем миром, частях, а при специальных начальных условиях также и во всем мире, очень хорошо совмещается с симметрией уравнений механики по отношению к положительному и отрицательному направлению времени. Подробно говорят об этом Бертран и Пуанкаре в своих книгах по теории вероятностей *

---

* *Bertran*, Paris, C. R., 122 (1896). *Poincare*, Calcul des probabilités.

ПРИМЕЧАНИЯ А. К. ТИМИРЯЗЕВА

Людвиг Больцман

Родился 20 февраля 1844 г. в Вене; 16 сентября 1906 г. покончил жизнь самоубийством в Дуино близ Аббации. Университетский курс прошел в Вене, Гейдельберге и Берлине. Двадцати пяти лет отроду он уже занимает кафедру в Граце, в 1873 г. возвращается в Вену на кафедру математики. С 1876 по 1889 г. Больцман занимает кафедру физики в Граце; к этому периоду относятся наиболее крупные его работы. В 1889 г. он получает кафедру в Мюнхене, в 1894 г. возвращается в Вену. С 1900 по 1902 г. читает лекции в Лейпцигском университете, а с 1902 г. и до конца жизни остается в Вене.

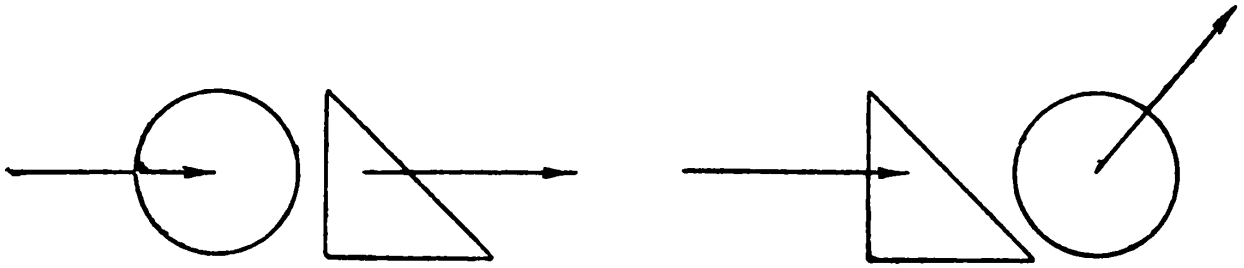
Почти все работы Больцмана относятся к области кинетической теории; ему принадлежит неотъемлемая заслуга статистического истолкования второго принципа термодинамики. Кроме того, Больцман был ревностным пропагандистом максвелловской теории электромагнитного поля. По своим философским взглядам Больцман является фактически материалистом, хотя на словах он этого и не признавал и хотя в его работах были непоследовательности.

Его работы, раскрывшие физический смысл второго начала термодинамики, появились в эпоху реакции против материализма. Его полемический задор создал ему репутацию «неуживчивого человека», чем и объясняется частая перемена кафедр в разных городах Германии и Австрии. Быть может, этим объясняется и его трагический конец: самоубийство во время летнего отпуска.

---

[1] Из более общего вывода закона распределения скоростей следует, что гипотеза упругих шаров не играет сколько-нибудь существенной роли при самом выводе.

[2] Такое «обращение» столкновений всегда возможно для шарообразных сталкивающихся тел. Если бы молекулы имели произвольную форму, то при указанных Больцманом условиях мы все-таки не получили бы после «обратного» столкновения те скорости, какие имели место до столкновения «прямого», которые Больцман обозначает как столкновения отмеченного рода. Что это действительно имеет место, ясно из рассмотрения случая, изображенного на рисунке.



[3] Обозначим число возможных способов, при помощи которых осуществляется данное распределение, через P. Если мы в каждой группе a, b, c... произведем все перестановки, то из всего числа P комбинаций мы получим $Pa!b!c!$ соединений, но это число, как нетрудно сообразить, равно числу перестановок $(a + b + c)$, откуда получаем (34).

[4] Эта формула есть обычное соотношение кинетической теории:

$$p = \frac{1}{2} nmc^2, \tag{6}$$

или

$$p = \frac{1}{2} pc^2. \tag{7}$$

[5] Отрывок из статьи Больцмана и Набля в Энциклопедии математических наук. Leipzig, Teubner 1907. Bd. V, Heft. 4, § 14, S. 519.

МАРИАН СМОЛУХОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ О БРОУНОВСКОМ ДВИЖЕНИИ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТАТИСТИКЕ

НЕСКОЛЬКО ПРИМЕРОВ БРАУНОВСКОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВНЕШНИХ СИЛ

Из Интернационального бюллетеня Краковской академии наук, матем.-естеств. раздел А, 1913, стр. 418—434.

(Доложено на заседании 7 июля 1913 г.)

§ 1. Теория брауновского молекулярного движения, разрабатывавшаяся до сих пор различными путями, но с одинаковыми результатами Эйнштейном, Смолуховским и другими [21]*, исходит из простейшего возможного случая, когда на частицы, совершающие брауновское движение, воздействуют лишь молекулярные импульсы, исходящие от окружающей среды, но при этом отсутствует влияние каких бы то ни было внешних сил. Строго говоря, эта теория применима лишь в тех случаях, когда взвешенные частицы находятся в совершенно неограниченной жидкой или газообразной среде, одинаковой с этими частицами плотности.

Ниже будет разобрано несколько простых случаев более общего характера, в которых учитывается влияние внешних сил, действующих на частицы. При этом выяснится, что таким путем мы приходим к интересным иллюстрациям некоторых общих положений статистической механики.

Однако, прежде всего, изложим здесь вкратце основные положения обычной теории, на которые мы в дальнейшем будем опираться. Вероятность, что частица, движущаяся из начального положения с абсциссой x_0, достигнет за время t абсциссы, расположенной между x и $x + dx$, выражается формулой

$$W(x)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}}\, dx \text{ [22]}, \qquad (1)$$

где D обозначает «коэфициент диффузии» частиц; величина последнего связана с «подвижностью» частицы следующим соотношением**:

$$D = \frac{H\theta}{N}\,\gamma \text{ [1]}. \qquad (2)$$

Подвижность обозначает здесь величину, обратную коэфициенту сопротивления; таким образом для случая шарообразной частицы в вязкой жидкости [13]

$$\gamma = \frac{1}{6\pi\mu a}\,.$$

---

* Крупными цифрами в квадратных скобках отмечены ссылки на примечания проф. Р. Фюрта (стр. 295); мелкими цифрами в квадратных же скобках даны ссылки на примечания А. К. Тимирязева (стр. 313); звездочки указывают на подстрочные примечания М. Смолуховского. *Примеч. ред.*

** О численных коэфициентах этой формулы см. замечание в § 5 моей работы: «Physik. Zeitschr.» 13, S. 1069, 1912; там же — литературные указания [23].



Марьян Смолуховский
(1872 — 1917)

Из приведенной формулы определяется среднее квадратичное смещений, происходящих в направлении оси X за время t:

$$\overline{(x-x_0)^2} = 2Dt = \frac{H\theta}{N} \cdot \frac{t}{3\pi\mu a} . \qquad (3)$$

Это — та самая формула, которая столь точно была подтверждена измерениями, произведенными Сведбергом, Перреном, Дабровским, Шодезеном, Цанггером, Седдигом и другими [23].

§ 2. Рассмотрим теперь случай, когда частица находится поблизости от плоской стенки бесконечного протяжения, которая, при достаточно большом приближении в ней, развивает большие отталкивательные силы. Этот случай соответствует отношению стеклянной стенки к водной эмульсии гуммигута; по отношению же к другим эмульсиям стеклянные стенки ведут себя в большинстве случаев таким образом, как если бы они были липкими: ударяющиеся о них частицы к ним пристают [24].

Очевидно, для случая подобной отражающей стенки задача может быть разрешена с помощью известного метода зеркальных изображений. Вероятность, что частица, находящаяся в момент $t = 0$ на расстоянии x_0 от стенки, по истечении времени t очутится от нее на расстоянии от x до $x + dx$, выражается формулой:

$$W(x)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}} \right] dx. \qquad (4)$$

В самом деле, последняя соответствует сложению брауновского движения двух частиц, из которых одна исходит из точки x_0, а другая — из точки, расположенной симметрично по отношению к стене и представляющей собою зеркальное изображение первой; при этом предполагается, что разделяющей их стены не существует. Так как для $x = 0$ одинаково вероятен переход слева направо, как и в противоположном направлении, распределение частиц не изменяется при появлении твердой стены $x = 0$; в результате получается решение рассматриваемой задачи.

В соответствии с этим среднее смещение за время t составляет:

$$\overline{(x-x_0)} = \frac{x_0}{c\sqrt{\pi}} e^{-c^2} - \frac{2x_0}{\sqrt{\pi}} \int_c^\infty e^{-x^2} dx,$$

где для сокращения принято

$$\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}} = c.$$

Отсюда видно, что в предельном случае больших промежутков времени t среднее смещение растет согласно формуле:

$$\lim \overline{(x-x_0)} = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} ;$$

при обычном же брауновском движении оно, конечно, остается равным нулю, так как в этом случае положительные и отрицательные смещения равновероятны.

Наоборот, среднее квадратичное смещений $(x-x_0)^2$ в предельном случае очень длинных промежутков времени имеет такое же значение, какое оно имело бы при отсутствии стены [25].

§ 3. Перейдем теперь к рассмотрению случая, очень легко осуществимого на опыте, когда среда, в которой происходит броуновское движение, ограничена двумя параллельными отражающими стенками. Условие, чтобы стенки препятствовали переходу частиц, выполняется в данном случае сложением двух бесконечных рядов зеркальных изображений. Если обозначить первоначальные расстояния частицы от обеих стенок через a и b, так что $a+b$ представит собою расстояние между стенками, то вероятность смещения

$$x - x_0 = z$$

выразится формулой [26]:

$$W(z)\,dz = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\left\{ e^{-\frac{z^2}{4Dt}} + \sum_{n=1}^{\infty}\left[e^{-\frac{[2n(a+b)+z]^2}{4Dt}} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + e^{-\frac{[2n(a+b)-z]^2}{4Dt}} + e^{-\frac{[2n(a+b)-2b+z]^2}{4Dt}} + e^{-\frac{[2n(a+b)-2a-z]^2}{4Dt}} \right]\right\} dz. \qquad (5)$$

Интегрируя в надлежаще подобранных пределах, можно убедиться, что

$$\int_{-a}^{+b} W(z)\,dz = 1.$$

Легко также видеть, что для предельного случая

$$\lim t = 0$$

эта формула переходит в обычную формулу (1). Для противоположного же предельного случая

$$\lim t = \infty$$

можно заменить приведенные в формуле суммы интегралами и притти, таким образом, к формуле [27]:

$$\lim_{t=\infty} W(z)\,dz = \frac{dz}{a+b}. \qquad (6)$$

Это значит, что по истечении длинного промежутка времени совершенно исчезает влияние первоначального положения, и все положения в промежутке между параллельными стенками становятся равновероятными, чего, конечно, можно было бы наперед ожидать в соответствии с природой броуновского движения. Для среднего смещения в этом случае получается значение

$$\bar{z} = \frac{b-a}{2},$$

а для среднего квадратичного:

$$\overline{z^2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{a^3 + b^3}{a + b} .$$

При этом, конечно, движение в направлениях Y, Z, касательных к стенам сосуда, протекает в точности согласно формуле (1), остающейся в данном случае без всякого изменения. Однако последнее имеет место лишь в том случае, когда размеры частиц исчезающе малы по сравнению с их расстоянием a,b от стен сосуда. В противном случае следовало бы в расчет ввести еще поправочные члены формулы Стокса *, которые сильно осложнили бы расчет и выявили бы, конечно, известное замедление броуновского движения вблизи стен как в нормальном, так и в тангенциальном направлении к последним.

§ 4. Общий характер двух рассмотренных только что случаев можно было бы наперед предвидеть, так как броуновское движение представляет собою, так сказать, микроскопическое разложение процесса диффузии, а теория диффузии указывает путь к теоретическому изучению приведенных случаев. Больший интерес с теоретической точки зрения представляют определенные случаи постоянного внешнего поля сил.

Конечно, простейший случай (постоянной силы) не обещает дать много нового, так как легко наперед предвидеть, что наличие подобной силы будет иметь своим последствием только однородное смещение среднего положения частицы [28]. Так, если, например, ввести в расчет кажущийся вес частицы P, то вместо формулы (1) получится следующая:

$$W(x)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{(x - x_0 + \gamma P t)^2}{4Dt}}\, dx. \qquad (7)$$

Здесь, как и в § 1, γ обозначает скорость, которую частица приобрела бы под влиянием постоянной силы, величина которой равна единице, и сопротивления, обусловленного трением; сверх того, здесь предполагается, что сила P отвлекает частицу от нулевого положения.

Попутно отметим, что для среднего смещения частицы в (неограниченном) поле силы тяжести это приводит к формуле:

$$\overline{(x - x_0)^2} = 2Dt + (\gamma P t)^2, \qquad (8)$$

чего можно было наперед ожидать на основании принципа сложения [29]. Для достаточно коротких промежутков времени обычные формулы (1) и (2), приблизительно, подходят и к данному случаю.

§ 5. Допустим теперь, что речь идет о частицах, на которые действует упругая сила, направляющая их обратно к нулевому положению и пропорциональная отклонению x; этот случай выделяется сравнительной простотой расчета и в то же время обнаруживает новые характерные особенности.

---

* См. *H.A. Lorentz*, «Abhandl. u. Theor. Physik.», I (1906), p. 23; *I. Stock*, «Bull. Acad. Cracovie», 1911, p. 18; *M. v. Smoluchowski*, «Proc. Intern. Congr. of Mathematics Cambridge», 1912, II, p. 192.

Подобный случай также очень легко осуществить на опыте, если под x подразумевать не длину, а угол поворота и в соответствии с этим исследовать вращательное броуновское молекулярное движение. В другом месте я уже указал, что вращательные молекулярные колебания очень маленького зеркальца, подвешенного на крутильной нити, могут при подходящих условиях достигнуть размеров, поддающихся измерению * [30].

В подобном опыте действует упругая сила упомянутого выше типа.

Прежде всего выведем общее функциональное уравнение, которое определяет изменения во времени распределения вероятностей. Это уравнение послужит нам основой для наших дальнейших рассуждений. Пусть, в самом деле, $W(x, x_0)\,dx$ обозначает вероятность, что частица, первоначально вышедшая из точки x_0 спустя время t, будет иметь абсциссой какую-либо точку между

$$x \ldots x + dx.$$

Подобная частица к моменту θ должна занять какое-либо положение

$$\alpha \ldots \alpha + d\alpha.$$

Движения в течение промежутков времени θ и $t - \theta$ совершенно независимы друг от друга **. Поэтому, очевидно, $W(x, x_0)$ составляется из суммы вероятностей для любого среднего положения α, из которых каждая является произведением двух вероятностей: одна соответствует смещению частицы из x_0 в α за время θ, другая — смещению из α в x за время $(t - \theta)$. Таким образом для любого поля сил должно иметь место следующее общее уравнение:

$$W(x, x_0)_t\,dx = dx \int_{-\infty}^{+\infty} W(\alpha, x_0)_\theta W(x, \alpha)_{t-\theta}\,d\alpha. \tag{9}$$

§ 6. Для того чтобы получить возможность применить это уравнение к нашему случаю, обратимся теперь к предыдущему примеру, рассмотренному выше, и заменим в последнем силу тяжести P упругой силой

$$X = -\alpha x.$$

Тогда распределение частиц, исходящих в момент $t = 0$ из точки x_0, по истечении достаточно короткого времени также будет, приблизительно, представлено нижеследующей формулой, аналогичной (7):

$$W(x, x_0)_\tau dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}}\, e^{-\frac{[x - x_0 + \alpha\gamma x_0\tau]^2}{4D\tau}}\, dx.$$

Хотя поправочный член $\alpha\gamma x_0\tau$ и соответствует допущению равной повсюду силы, величина которой соответствует абсциссе x_0, однако

---

* *M. v. Smoluchowski*, «Physik. Zeitschr.», 13, S. 1069, 1912, в особенности §§ 15, 17.

** Последнее вытекает из основной предпосылки «случайности» броуновских молекулярных импульсов.

проистекающая отсюда ошибка, естественно, тем меньше, чем короче мы берем τ, так как в этом случае и частицы тем меньше отойдут от x_0.

Поэтому для достаточно коротких τ мы принимаем, вводя сокращение $\alpha\gamma = \beta$:

$$W(x, x_0)_\tau = \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}} e^{-\frac{[x - x_0(1-\beta\tau)]^2}{4D\tau}}.$$

Отсюда, применив формулу (9) к распределению в момент времени 2τ [31], мы приходим к следующему выводу:

$$W(x, x_0)\,2\tau = \frac{1}{4\pi D\tau}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{[\alpha - x_0(1-\beta\tau)]^2 + [x - \alpha(1-\beta\tau)]^2}{4D\tau}} d\alpha =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}\sqrt{1 + (1-\beta\tau)^2}} e^{-\frac{[x - x_0(1-\beta\tau)^2]^2}{4D\tau[1 + (1-\beta\tau)^2]}}.$$

Продолжая вычисления дальше таким же образом, можно получить общее выражение для распределения к моменту $t = n\tau$:

$$W(x, x_0)_{n\tau} =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}\sqrt{1 + (1-\beta\tau)^2 + \ldots + (1-\beta\tau)^{2(n-1)}}} e^{-\frac{[x - x_0(1-\beta\tau)^n]^2}{4D\tau[1 + (1-\beta\tau)^2 + \ldots + (1-\beta\tau)^{2(n-1)}]}}.$$

Переход к предельным значениям

$$n\tau = t, \quad \lim \tau = 0$$

дает теперь искомую формулу в окончательном виде [32]:

$$W(x, x_0)\,dx = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D(1 - e^{-2\beta t})}}\, e^{-\frac{\beta[x - x_0 e^{-\beta t}]^2}{2D(1 - e^{-2\beta t})}} dx. \tag{10}$$

§ 7. Далее, путем соответствующего интегрирования, из этой формулы получаются: среднее отклонение от положения равновесия к моменту t:

$$\bar{x} = x_0 e^{-\beta t}; \tag{11}$$

среднее абсолютное значение этого отклонения [33]:

$$|\bar{x}| = \sqrt{\frac{2D(1 - e^{-2\beta t})}{\beta\pi}}; \tag{12}$$

среднее квадратичное отклонение:

$$\bar{x^2} = \frac{D}{\beta}\left[1 - e^{-2\beta t}\right] + x_0^2 e^{-2\beta t}. \tag{13}$$

Как видим, для коротких периодов времени движение (10) действительно тождественно с обычным броуновским движением (1).

Однако с удлинением времени сказывается действие упругой силы, а именно: последняя приближает среднее положение частиц к положению равновесия $x = 0$ и вместе с тем изменяет характер распределения, так что влияние первоначального положения x_0 постепенно сходит на-нет.

По истечении большого, по сравнению с $\frac{1}{\beta}$, промежутка времени устанавливается следующее стационарное распределение:

$$\lim_{t \to \infty} W(x, x_0) = W(x) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}}\, e^{-\frac{\beta x^2}{2D}}, \tag{14}$$

которое, как видим, зависит только от значения отношения $\frac{\beta}{D}$; последнее же [(2) и § 6] тождественно равно:

$$\frac{\beta}{D} = \alpha \frac{N}{H\theta}.$$

Таким образом в показателе приведенного выше выражения содержится работа $^1/_2\ \alpha x^2$, произведенная при смещении из нулевого положения в положение x против действия упругой силы. Настоящий специальный случай приводит к хорошо пзвестному, установленному и другим путем, выводу статистической механики, согласно которому отступления от положения равновесия молекулярной системы в течение очень больших промежутков времени распределяются согласно следующей вероятностной формуле:

$$W(\lambda)\, d\lambda = \alpha e^{-\frac{N}{H\theta} A_\lambda}\, d\lambda, \tag{15}$$

где A_λ обозначает работу, соответствующую значению параметра λ [34]. Среднее квадратичное этих отступлений мы в дальнейшем будем обозначать ξ^2 и будем называть ξ «средним отступлением»:

$$\xi^2 = \lim_{t = \infty} \overline{x^2} = \frac{D}{\beta} = \frac{H\theta}{N} \cdot \frac{1}{\alpha}. \tag{16}$$

§ 8. Попутно отметим, что формулу (3) можно вывести и непосредственно очень простым путем, если использовать для нашего случая метод, примененный Ланжевеном * к выводу формулы (1). При этом поступают аналогично тому, как поступают при выводе теоремы о вириале. А именно, для каждой частицы имеет силу уравнение движения следующего вида:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = X - \alpha x - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{dx}{dt} \tag{17}$$

Здесь X обозначает силу, слагающуюся из беспорядочных молекулярных толчков, а другие два члена представляют собою упругую силу и силу сопротивления, обусловленную трением.

---

* *P. Langevin*, «Comptes Rendus», 146, 530, 1908.

Путем умножения на x и интегрирования по времени получаем:

$$\frac{m}{2} \cdot \frac{d}{dt}(x^2) = -\frac{x^2}{2\gamma} + \int \left[xX - \alpha x^2 + m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \right] dt + \text{const.}$$

Составив подобные уравнения для каждой отдельной частицы, сложив соответствующие члены и разделив на число частиц, получаем уравнение, относящееся к средним значениям:

$$\frac{m}{2} \cdot \frac{d(\overline{x^2})}{dt} + \frac{\overline{x^2}}{2\gamma} + \alpha \int \overline{x^2} dt = k\theta t + \text{const.}$$

Среднее значение (Durchschnittswert) члена

$$m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

должно равняться двойному значению средней кинетической энергии $k\theta$ [4], приходящейся на одну степень свободы; среднее же значение (Mittelwert) члена

$$\sum \int xX\, dt$$

должно быть исчезающе малым по сравнению с остальными членами, так как молекулярные толчки предполагаются независимыми от x, и, следовательно, при любом x они происходят в среднем для одинакового числа частиц как в положительном, так и в отрицательном направлениях [35].

Диференциальное уравнение

$$\frac{m}{2} \cdot \frac{d^2}{dt^2}(\overline{x^2}) + \frac{1}{2\gamma} \cdot \frac{d}{dt}(\overline{x^2}) + \alpha \overline{x^2} - k\theta = 0 \qquad (18)$$

имеет, очевидно, два частных интеграла вида

$$\overline{x^2} = \frac{k\theta}{\alpha} + Ae^{\nu t}, \qquad (19)$$

где

$$\nu = -\frac{1}{2m\gamma}\left[1 \pm \sqrt{1 - 8m\alpha\gamma^2}\right].$$

Далее, в зависимости от величины коэфициента упругости, следует различать два известных случая. Когда

$$\alpha > \frac{1}{8m\gamma^2},$$

это дает известное, затухающее вследствие трения, периодическое колебание, а член $\frac{k\theta}{\alpha}$ дает в этом случае поправку, имеющую своим источником молекулярное движение. В случае же апериодического движения

$$\alpha << \frac{1}{8m\gamma^2},$$

которое для нас важно (см. выше), получаются два приближенных значения:

$$\nu_1 = -\frac{1}{m\gamma}, \quad \nu_2 = -2\alpha\gamma.$$

Однако подстановка чисел, относящихся к броуновским частицам, дает для ν_1 столь огромное численное значение [36], что функция

$$A_1 e^{\nu_1 t}$$

должна представлять чрезвычайно быстро прекращающийся процесс движения *. Таким образом движения, которые удается наблюдать на опыте, представлены только вторым решением ν_2. Если теперь подставить в формулу (19) первоначальное расстояние x_0

$$x_0^2 = \frac{k\theta}{\alpha} + A_2 e^{\nu_1 t}$$

и принять во внимание, что

$$\frac{k\theta}{\alpha} = \frac{D}{\beta}, \quad \alpha\gamma = \beta,$$

получаем снова выведенную раньше формулу (3). Последняя, конечно, представляет, с одной стороны, распределение положений всего собрания частиц, а с другой — распределение вероятности одной единственной частицы [37].

Настоящий вывод интересен в том отношении, что он выясняет постепенный переход к обычным упругим колебаниям **. К сожалению, он неприменим к силам, действующим по другому закону, между тем как метод, изложенный в § 6, по крайней мере в принципе может быть применен и в других случаях; правда, последнее связано с необходимостью преодолеть значительные математические трудности.

§ 9. С помощью уравнений с (10) до (14) можно удобно исследовать некоторые характерные стороны явления, которые имеют для молекулярных процессов более общее значение.

Как известно, согласно теории Больцмана, вероятность некоторого состояния (т. е. относительная частота наступления его на протяжении чрезвычайно большого промежутка времени) связана с его энтропией известным соотношением:

$$S = k \lg W.$$

---

* Действительно, влияние начальной скорости чрезвычайно быстро сходит на-нет, и остается лишь медленно исчезающее влияние первоначального отклонения: происходит это оттого, что движения частиц в последовательно взятые промежутки времени совершенно независимы друг от друга.

** Конечно, при этом следовало бы более подробно осветить некоторые слабые пункты настоящей аргументации, в особенности отбрасывание члена

$$\sum \int Xx\,dt.$$

В соответствии с этим можно и в нашем случае присвоить отклонениям x частицы определенные значения энтропии, а именно, согласно формуле (14):

$$S = \text{const} - k\frac{\beta x^2}{2D} = \text{const} - \frac{k}{2} \cdot \left(\frac{x}{\xi}\right)^2. \tag{20}$$

Само собою разумеется, максимум энтропии соответствует положению равновесия.

Частицы, исходящие из точки x_0, в первое мгновение двигаются чисто по-«брауновски», т. е. в соответствии с формулой (1). Следовательно, они двигаются приблизительно одинаково вероятно как в направлении возрастающей, так и убывающей энтропии. И это положение сохраняет силу для любого последующего момента времени, так как момент начала наблюдения, конечно, является произвольным.

Однако, если речь идет о более продолжительном времени наблюдения, то решающим для дальнейшего развития движения является отношение первоначального отклонения x_0 к среднему отступлению ξ [16]. Если начальное смещение очень «ненормально», т. е. если x_0 очень велико по сравнению со средним отступлением ξ, то уже по истечении короткого времени большая часть частиц опускается ниже первоначального значения x_0; другими словами, частицы двигаются в направлении возрастающей энтропии. Ибо величина промежутка времени, по истечении которого, скажем, впятеро больше частиц находится ниже x_0, чем над x_0, определяется из следующего уравнения:

$$\int_{-\infty}^{x_0} W(x, x_0)\,\Delta t\,\Delta x = 5\int_{x_0}^{\infty} W(x, x_0)\,\Delta t\,\Delta x. \tag{21}$$

Подстановка выражений (10) дает следующее соотношение для Δt [38].

$$\Delta t = \frac{1}{\beta} \lg \frac{1 + 2\left(\frac{z\xi}{x_0}\right)^2}{1 - 2\left(\frac{z\xi}{x_0}\right)^2}.$$

Здесь z имеет определенное численное значение, а именно: оно обозначает число, удовлетворяющее уравнению

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-x^2}\,dx = \frac{2}{3},$$

т. е., приблизительно, $z = 0{,}655$.

Итак, если речь идет об очень «ненормальных» первоначальных состояниях, то можно определить путем разложения лагорифма в ряд приближенное значение

$$\Delta t = \frac{4}{\beta} \cdot \left(\frac{z\xi}{x_0}\right)^2, \tag{22}$$

которое показывает, как сильно сокращается «интервал замедления» (Verzögerungsinterwall) с увеличением «отношения ненормальности» (x/ξ).

Если же исходная точка лежит в пределах области среднего отступления ξ, так что

$$\frac{x_0}{\xi} < z\sqrt{2},$$

то уравнение (21) не дает никаких решений для Δt, так как в этом случае, вообще, не существует какой-либо тенденции к увеличению энтропии; наоборот, посредине промежутка энтропия начинает уменьшаться.

Уравнение (13) также непосредственно показывает, что величина среднего квадратичного смещения частиц с течением времени возрастает или убывает в зависимости от того, находилось ли первоначальное положение в пределах или же вне пределов области среднего отступления, и что она асимптотически стремится к значению ξ^2.

§ 10. Итак ясно, что подобные процессы приобретают характер необратимости в тем большей степени, чем «ненормальнее» исходное состояние. Равным образом сопоставление формул (11) и (13) показывает, что молекулярные колебания совершенно не имеют значения, когда x_0 очень велико по сравнению с ξ: в этих случаях все частицы движутся почти в точности согласно обычной формуле трения

$$x = x_0\, e^{-\beta t}.$$

Конечно, эта необратимость является только кажущейся: мы ведь видели, что в любой момент оба направления движения равновозможны и что всегда существует точно указанная формулой (10) вероятность достижения любого состояния из любого исходного положения, поэтому на протяжении достаточно длинных промежутков времени может быть достигнуто и первоначальное положение.

В другом месте * я, исходя из формул § 6, 7 (приведенных там без доказательства), показал, как можно подойти даже к некоторой оценке «времени возврата» очень «ненормального» состояния. Для порядка величины я нашел следующее выражение [39]:

$$\tau = \frac{\sqrt{2\pi}}{\beta} \cdot \frac{\xi}{x_0}\, e^{\frac{1}{2}\left(\frac{x_0}{\xi}\right)^2}; \qquad (23)$$

эта формула выявляет колоссальное нарастание времени с увеличением «ненормальности», вследствие чего на практике повторение очень «ненормальных» состояний никогда не может наблюдаться.

§ 11. Принципиальная обратимость всех подобных процессов явствует также из того обстоятельства, что наша формула (10), без изменения знаков, применима и для обратного счета времени: в этом случае она дает ** значение вероятности, что частица, находящаяся в настоящее мгновение в x_0, находилась t времени тому назад в области

$$x \ldots x + dx.$$

---

* Лекция «О пределах действительности второго закона теории теплоты» в геттингенском цикле лекций, апрель, 1913; «Лекции по кинетической теории материи и электричества», Лейпциг, Тейбнер, 1914.

** В качестве вероятности мы можем в данном случае принять процентное отношение числа благоприятных случаев, которое установится на протяжении чрезвычайно долгого периода протекания процесса, не нарушаемого каким-либо внешним воздействием.

Последнее непосредственно вытекает уже из рассмотрения статистического равновесия процессов движения, характеризующих стационарное состояние. Однако его можно еще и специально пояснить следующим образом.

Вероятность, что частица, принадлежащая к подобной системе, предоставленной самой себе в течение долгого времени, находится в области

$$x \ldots x + dx,$$

выражается, по аналогии с формулой (14), следующим образом:

$$W(x_0)\,dx_0 = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}}\, e^{-\frac{\beta x_0^2}{2D}}\, dx_0.$$

Поэтому произведение этого выражения на выражение (10), а именно:

$$W(x_0)\,W(x, x_0)\,dx\,dx_0 = \frac{\beta}{2\pi D\sqrt{1-e^{-2\beta t}}}\, e^{-\frac{\beta}{2D}\cdot\frac{x^2 - 2xx_0e^{-\beta t} + x_0^2}{1-e^{-2\beta t}}}\, dx\,dx_0 \quad (24)$$

дает вероятность, что частица первоначально находилась в области

$$x_0 \ldots x + dx_0,$$

а по истечении промежутка времени t — очутилась в области

$$x \ldots x_0 + dx,$$

или, другими словами, что первоначально частица находится в x, а за t времени до этого она находилась в x_0.

Если, далее, это выражение разделить на (14), то

$$\sqrt{\frac{\beta}{2\pi D\,[1-e^{-2\beta t}]}}\, e^{-\frac{\beta}{2D}\cdot\frac{[x_0 - xe^{-\beta t}]^2}{[1-e^{-2\beta t}]}}\, dx_0$$

представит вероятность, что частица, находящаяся в x, t времени назад находилась в

$$x_0 \ldots x_0 + dx_0.$$

Если поменять местами x и x_0, то отсюда непосредственно вытекает то положение, которое мы хотели доказать. Само собою разумеется, что стационарное распределение (14), образуется исключительно из элементарных процессов, протекающих по схеме (24), и действительно определяется из этого выражения путем интегрирования по x_0 в пределах от $-\infty$ до $+\infty$ [40].

Что касается процессов движения в пределах среднего отступления, то здесь не обнаруживается и тех явлений кажущейся необходимости, какие отмечены в § 10: этого рода процессы имеют обычный характер, свойственный броуновскому движению.

Настоящий пример, по-моему, интересен, главным образом, в том отношении, что он впервые дает возможность проследить постепенный переход от кажущейся термодинамической необратимости к беспорядочному молекулярному движению.

Аналогичным образом должны себя также вести, например, частицы гуммигута, которые, повинуясь силе тяжести, вынуждены располагаться преимущественно поблизости от дна сосуда. Как известно, Перрен и его сотрудники экспериментальным путем изучили стационарное распределение, устанавливающееся в данном случае с течением времени [в соответствии с уравнением (14) нашего примера], и доказали, что оно совпадает с теоретической формулой (15). Однако вывод для настоящего случая формулы, которая соответствовала бы нашей формуле (10) наталкивается на значительные трудности расчетного характера в связи с прерывностью, обусловливаемою дном сосуда; сверх того, и с экспериментальной стороны данное явление приходится считать еще недостаточно изученным [41]. По этому вопросу я надеюсь в будущем изложить некоторые дальнейшие свои соображения.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТАТИСТИКА ЭМУЛЬСИЙ И ЕЕ СВЯЗЬ С БРАУНОВСКИМ ДВИЖЕНИЕМ

Из сообщений Венской академии наук, физ.-мат. отд., т. 123, отд. IIa, декабрь 1914 г., стр. 1381—2405.

(*Доложено в заседании 5 ноября 1914 г.*)

I. ВВЕДЕНИЕ

При исследовании явлений молекулярных флюктуаций [2], которые в настоящее время играют столь важную роль в молекулярной физике, обыкновенно имеют дело с задачами двух видов.

Если мы в какой-либо определенный момент времени рассмотрим параметр системы, находящейся в термодинамическом равновесии, то нельзя ожидать, чтобы параметр этот имел как раз то нормальное значение, которое соответствует идеальным условиям равновесия; в действительности он будет иметь, в зависимости от случая, несколько большее или меньшее значение. С течением времени будут непрерывно происходить беспорядочно чередующиеся отклонения от нормального состояния, причем, однако, в большинстве случаев они не на много будут выходить за пределы так называемого «среднего отклонения».

И вот, с одной стороны, мы можем поставить вопрос об общем законе распределения этих отклонений, другими словами, о вероятности, что в определенный момент времени имеет место определенное отклонение от нормального значения.

С другой стороны, встает также вопрос об изменяемости наблюдаемой величины во времени: в данном случае будет итти речь о вероятности, что по истечении определенного промежутка времени первоначальное значение параметра претерпело данное изменение.

Проблемы первого рода относительно несложны: можно, на основе статистической механики, дать очень общий закон, который позволяет легко определить распределение отклонений от нормального состояния и от величины среднего отступления, не прибегая в каждом отдельном случае к исчислениям в области молекулярной статистики. Сюда относятся, например, вопросы о неравномерном распределении плотности идеального газа, о распределении частиц эмульсии в поле силы тяжести и т. п. [42].

Гораздо труднее решить задачу об изменяемости отклонений во времени: последняя требует в каждом отдельном случае применения соответствующих методов молекулярной статистики.

Из проблем этого рода до настоящего времени, вообще, был разработан исчерпывающим образом как в теоретическом, так и в экспериментальном отношении только один единственный случай, а именно броуновское молекулярное движение. Однако последнее по своей простоте представляет собою особенный, специальный случай, так

как здесь идет речь о временных смещениях из первоначального своего положения частицы, не подверженной влиянию каких-либо внешних сил, к которой, стало быть, неприменимо понятие среднего отступления в указанном выше смысле.

Из настоящих проблем второго рода до настоящего времени в действительности теоретически разрешена лишь одна *, а именно: вопрос о броуновском движении частицы, взвешенной в молекулярной среде и, сверх того, подверженной действию упругой силы, направляющей ее обратно к положению равновесия; однако соответствующих экспериментальных наблюдений до сих пор еще не было произведено [30].

Ниже будет изложено решение другой проблемы подобного рода, которое интересно в том отношении, что уже имеются и соответствующие наблюдения, которые до известной степени позволяют подвергнуть теорию опытной проверке.

А именно, мы ставим перед собою задачу определить изменение с течением времени числа частиц эмульсии, находящихся в определенном объеме. Эта задача непосредственно примыкает к тому примеру, который выделяется наибольшей своей простотой из всех явлений флюктуаций и который поэтому послужил мне в 1904 г. исходным пунктом при исследовании явлений отступлений, а именно — к вопросу о неравномерности распределения молекул идеального газа ***.

Относящиеся сюда результаты могут быть выведены непосредственно путем применения теории вероятности, без обращения к статистической механике. Так как эти результаты могут нам понадобиться при последующем изложении, мы приводим их вкратце.

II. ОТСТУПЛЕНИЕ ЧИСЛА ЧАСТИЦ ОТ СРЕДНЕГО ЗНАЧЕНИЯ

Если при равномерном распределении молекул идеального газа на рассматриваемую часть объема приходится число молекул, равное ν, то вероятность, что в некоторый момент времени в нем случайно окажется n молекул, будет представлена следующим выражением:

$$W(n) = \frac{e^{-\nu}\nu^n}{n!} \text{ [44] } *** \qquad (1)$$

---

* *M. v. Smoluchowski*, «Bull. Acad. Crac.» 1913, наст. диссертр. 236, в дальнейшем будет означаться (I); далее «Göttinger Vortäge», Teubner, 1914, будет обозначаться (II). В первой работе, собственно, рассмотрен еще и второй случай, который, однако, имеет несколько тривиальный характер: броуновское движение частицы, заключенной между параллельными стенами.

** *M. v. Smoluchowski*, Boltzmann-Festchrift, стр. 626, 1904; «Ann. d. Phys.», 25, 205, 1908; дальнейшие литературные указания о настоящих и смежных с ней проблемах: *M. v. Smoluchowski*, «Phys. Z.» 13, 1069, 1912; *Th. Svedberg*, «Jahrb. d. Rad.» 10, 467, 1913. См. также *R. Lorentz* und *W. Eitel*, «Z. f. phys. Chemie», 87, 293, 434, 1914; здесь помещен очень подробный и общедоступный вывод помещенных здесь формул; *Th. Svedberg*, Exist. d. Moleküle, стр. 169.

*** См. *Th. Svedberg*, «Zeitschr. f. phys. Chem.» 73, 547, 1910.

Если положить $n = \nu\ (1 + \delta)$, то при большом числе ν и малом δ можно, вместо приведенной, применить следующую формулу:

$$W(\delta)\, d\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}}\, e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}}\, d\delta, \tag{2}$$

которая дает вероятность увеличения плотности от δ до $\delta + d\delta$.

Отсюда легко определить, что среднее квадратичное сгущение равно обратному значению нормального числа

$$\left(\overline{\frac{n-\nu}{\nu}}\right)^2 = \overline{\delta^2} = \frac{1}{\nu}, \tag{3}$$

причем последняя формула имеет силу как при условии (2), так и при более общем условии (1).

Для среднего абсолютного значения сгущения я дал формулу [3].

$$|\overline{\delta}| = \left|\overline{\frac{n-\nu}{\nu}}\right| = \frac{2\nu^k e^{-\nu}}{k!}, \tag{4}$$

где k обозначает наибольшее целое число, равное или меньшее ν.

Эти результаты были сначала обоснованы только теоретически, позднее же я указал, что неправильности в расположении молекул, которые и для случаев неидеальных газов могут быть представлены аналогичными, но более общими формулами, подтверждаются на опыте с тиндалевской опалесценцией, которая, как известно, особенно ясно выступает вблизи критического состояния [45].

Однако прямые экспериментальные подтверждения приведенных формул были впервые даны исследованиями Сведберга над коллоидальными растворами и эмульсиями. Ведь и без доказательств ясно, что те же выводы и формулы применимы и к взвешенным частицам эмульсии или коллоидального раствора, если последние настолько разрежены, что движения частиц могут рассматриваться как совершенно независимые друг от друга, и, следовательно, осмотическое давление следует закону Бойля-Шарля.

Сведберг поставил свои измерения следующим образом: при помощи цейссовского щелевого ультра-микроскопа он наблюдал слой раствора толщиной в 2μ, освещая его через равные промежутки времени (39 раз в 1 мин.). Поле микроскопа было сужено при помощи соответствующей диафрагмы, так что в момент освещения поля зрения в последнем было видно как раз удобное для подсчета число частиц. Так, например *, для одного определенного раствора золота были получены приведенные ниже ряды чисел, охва-

* *Th. Svedberg*, Existenz der Molekule, 1912, стр. 148; «Z. f. phys. Chem.» 77, 147, 1911.

гывающие 518 отдельных наблюдений, к которым в дальнейшем мы еще вернемся:

| | | |

Новейшие работы Костантэна и Перрена подтверждают наличие подобных отступлений, однако лишь при гораздо больших концентрациях, чем те, какие были указаны Сведбергом [46]. Исследования по этому вопросу еще не закончены, однако для рассматриваемого нами случая это обстоятельство не имеет значения, так как мы ограничиваем свое исследование разреженными эмульсиями.

III. ТЕОРИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ЧИСЛА ЧАСТИЦ ВО ВРЕМЕНИ

Итак, до сих пор у нас речь шла только о проблемах, связанных с отступлениями первого рода. Что же касается изменяемости наблюденного числа частиц во времени, то легко понять, что последнее должно зависеть от скорости броуновского движения, так как последняя именно и порождает эти изменения. Так, например, если бы жидкость обладала большей вязкостью или размеры частиц были бы большего размера, так что броуновское движение соответственно замедлялось бы, то, вместо приведенного выше ряда чисел, появился бы другой, ему аналогичный, но, скажем, с удвоением всех чисел.

11 22 00 00 00 22 00 00 11 33 22...

Среднее отступление $\sqrt{\overline{\delta^2}}$ и закон распределения чисел n остались бы без всякого изменения, но только скорость изменения стала бы вдвое меньше. Действительно, Сведберг * произвел и такие измерения, при которых вязкость эмульсий была значительно повышена прибавлением сахара и т. п. Броуновское движение сделалось тогда очень медленным, но величина среднего смещения осталась без изменения. Здесь мы имеем экспериментальное доказательство того, что абсолютные колебания и изменяемость во времени представляют собою явления, в высокой степени независимые друг от друга.

Для того чтобы подойти к исчислению последнего, будем лучше всего исходить непосредственно из той установки, которую Сведберг применял в своих опытах. Вообразим, что из эмульсии оптически выделен горизонтальный слой толщины h, который и подвергается наблюдению через равные промежутки времени, и примем эту толщину настолько малой, по сравнению с горизонтальными размерами слоя, что для изменяемости числа частиц можно будет принимать в расчет только вертикальную составляющую броуновского движения, вследствие чего проблема станет одномерной.

Допустим теперь, что в определенный момент времени в этом объеме было обнаружено n частиц, и поставим вопрос о вероятности, что в момент времени спустя t после этого число частиц окажется больше на k единиц. Для большей наглядности представим себе упомянутые n частиц окрашенными в красный цвет, все же остальные — в черный.

---

* См., например, *Th. Svedberg*, Existenz der Moleküle, стр. 169 и сл. (1912). Измерения, производимые с помощью ультрамикроскопа, должны, вследствие ограничивающего действия стен, давать меньшую изменчивость числа частиц, и потому для них требуется несколько измененный метод расчета.

Очевидно, число $(n+k)$ может быть осуществлено k различными способами: либо таким образом, что ни одна красная частица не покинет рассматриваемого объема и в то же время со стороны проникнет k черных частиц, либо, что одна красная частица уйдет, а $(k+1)$ черных частиц появится, либо, наконец, что две красных частицы уйдут и $k+2$ черных появятся, и т. д.

Далее, так как предполагается, что частицы аналогичны молекулам идеального газа, не проявляющим каких-либо сил взаимодействия, то вступление и выход каждой частицы представляет собою событие, независимое от пребывания остальных частиц. Поэтому, если вероятность выхода i частиц обозначить через A_i, а вероятность вступления аналогично — через E_i, то вероятность, что по истечении промежутка времени t будет иметь место увеличение первоначального числа n на k частиц, выразится формулой

$$W_n(+k)=\sum_{i=0}^{i=n} A_i E_{i+k}. \tag{5}$$

Аналогично получается для вероятности уменьшения первоначального числа на k частиц:

$$W_n(-k)=\sum_{i=k}^{i=n} A_i E_{i-k}. \tag{6}$$

Теперь встает вопрос о выражениях для A и E. Для получения последних нам следует обратиться к формулам обычного броуновского движения, так как последнее является причиной перемещения частиц.

Согласно этим формулам вероятность, что в течение времени t произойдет в направлении оси X смещение в размере $\xi \ldots \xi+d\xi$, дается нижеследующим выражением, аналогичным закону распределения ошибок [22]:

$$W(\xi)\,d\xi=\frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\,e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}}\,d\xi. \tag{7}$$

Здесь D обозначает коэфициент диффузии частиц, который связан со средней квадратичной смещений, происшедших в направлении оси X за время t, известной формулой

$$\overline{(x-x_0)^2}=2Dt=\frac{H\theta}{N}\cdot\frac{t}{3\pi\mu a}, \tag{8}$$

где μ обозначает коэфициент вязкости среды и a — радиус частицы.

Когда в слое находится одна единственная красная частица, то для пребывания ее все абсциссы от $x=0$ до $x=h$ равновероятны и потому вероятность нахождения ее в промежутке $x \ldots x+dx$

составляет $\frac{dx}{h}$. В силу этого, вероятность выхода этой частицы из слоя h в ту или иную сторону дается формулой [47]:

$$P = \frac{1}{h\sqrt{\pi D t}} \int_0^h dx \int_x^\infty e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}}\, d\xi. \tag{9}$$

С помощью интегрирования по частям по переменной x можно этот двойной интеграл преобразовать к такому виду:

$$P = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-y^2}\, dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} [1 - e^{-\beta^2}], \tag{10}$$

где для сокращения положено

$$\beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}.$$

Попутно отметим, что последнюю формулу можно вывести совершенно иным путем, а именно, исходя из предположения, что вместо частицы, могущей находиться повсюду во всем слое с одинаковою вероятностью, там имеется вещество, которое первоначально равномерно заполняет этот слой, а затем с течением времени диффундирует в окружающую жидкость, причем коэфициент диффузии равен D [48].

Установившееся к моменту t распределение этого вещества выражается:

для $0 < x < h$

$$u = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \int_0^h e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}}\, d\xi, \tag{11}$$

для $h < x < \infty$

$$u = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \left(\int_0^x + \int_0^{h-x} e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4D}}\, d\xi \right).$$

Отсюда получается для величины градиента на поверхности $x = h$

$$\left| \frac{\partial u}{\partial x} \right|_h = -\frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \left(1 - e^{-\frac{h^2}{4Dt}} \right), \tag{12}$$

а для размера той доли вещества, которая продиффундировала из слоя наружу в обе стороны:

$$P = 2D \int_0^t \left| \frac{\partial u}{\partial x} \right|_h dt, \tag{13}$$

что, после подстановки выражения (12), может быть легко сведено к найденному выше значению (10) [49].

Если же в рассматриваемом пространстве h первоначально находилась не одна, а n красных частиц, то вероятность, что определенные i частиц из их состава покинут наблюдаемое пространство, а все прочие $(n-i)$ останутся в нем, дается выражением

$$P^i(1-P)^{n-i}.$$

Если индивидуальность уходящих частиц для нас безразлична, нам следует это выражение еще помножить на число сочетаний $\binom{n}{i}$: тогда мы получим вероятность, что число красных частиц уменьшилось вследствие ухода из их состава i частиц:

$$A_i = \binom{n}{i} P^i(1-P)^{n-i}. \tag{14}$$

Для испытания этой формулы проверим очевидное само по себе утверждение, что уход любого числа частиц в пределах от 0 до n является достоверным:

$$\sum_{i=0}^{i=n} A_i = [P+(1-P)]^n = 1. \tag{15}$$

Легко также понять, что среднее число частиц, уходящих в течение рассматриваемого времени, определяется путем умножения первоначального числа частиц на дробь P:

$$\sum_{i=0}^{n} iA_i = \frac{d}{dx}\,[Px + (1-P)]_{x=1}^{n} = nP. \tag{16}$$

До сих пор мы рассматривали первоначальное число красных частиц, как наперед заданное. Если, однако, здесь предоставить дело свободной игре случая, то для стационарного состояния вероятность первоначального числа n выразится при посредстве формулы (1). Таким путем можно определить, с какой вероятностью нам следует ожидать ухода m частиц за время t при условии, что первоначальное число их, имевшееся к моменту $t=0$, нам не было дано:

$$\bar{A}_m = \sum_{n=m}^{\infty} \frac{e^{-\nu}\nu^n}{n!}\binom{n}{m} P^m(1-P)^{n-m} =$$

$$= \frac{e^{\nu}\nu^m P^m}{m!}\left\{1 + \frac{\nu(1-P)}{1!} + \frac{\nu^2(1-P)^2}{2!} + \frac{\nu^3(1-P)^3}{3!} + \ldots\right\} =$$

$$= e\,\frac{-\nu(\nu P)^m}{m!}\,e^{\nu(1-P)} = \frac{(\nu P)^m}{m!}\,e^{-\nu P}. \tag{17}$$

Итак, создается положение, аналогичное тому, как если бы из рассматриваемого пространства путем диффузии выделился объем P некоторого вещества, характеризуемого средней плотностью молекул ν.

В этом случае формула (1) действительно дала бы приведенное выше выражение для вероятности, что ушедший объем P унес с собою ровно m молекул.

Далее, так же легко решается вопрос о вероятности вступления в данное пространство m (черных) частиц.

Ведь согласно нашей основной предпосылке вероятность вступления этих частиц совершенно не зависит от числа n находящихся уже в пространстве h (красных) частиц. Поэтому она должна иметь ту же величину, какую она имела бы в случае стационарного (в статистическом смысле) состояния; тогда, значит, она тождественна с только что исчисленной вероятностью ухода A_m, так как в среднем процессы вступления и выхода частиц равноправны. Итак, мы имеем:

$$E_m = \frac{e^{-\nu P}(\nu P)^m}{m!}.$$

Отсюда, с помощью формулы (14), искомые нами выражения для вероятности увеличения или уменьшения первоначального числа частиц получают следующий окончательный вид:

$$\left.\begin{aligned} W_n(+k) &= e^{-\nu P}\sum_{m=0}^{m=n}\binom{n}{m}(1-P)^{n-m}P^m\frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!}, \\ W_n(-k) &= e^{-\nu P}\sum_{m=k}^{m=n}\binom{n}{m}(1-P)^{n-m}P^m\frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Мы дальше увидим, как можно облегчить вычислительную работу при реализации этих сложных формул. Однако прежде рассмотрим еще одну задачу, которая приводит к поразительно простому решению, а именно, определим, чему равно для заданного первоначального числа n среднее квадратичное изменений, происшедших за промежуток времени t.

Согласно определению, это число, которое мы обозначим $\overline{\Delta_n^2}$, равно:

$$\overline{\Delta_n^2} = \sum_{k=1}^{n} k^2 W_n(-k) + \sum_{k=1}^{n} k^2 W(+k).$$

Подставив выражение (18) и расположив по степеням ν, получаем отсюда [50]:

$$\overline{\Delta_n^2} = e^{-\nu P}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{(\nu P)^m}{m!}\sum_{i=0}^{i=n}\binom{n}{n-i}(n-m-i)^2 P^{n-i}(1-P)^i. \tag{19}$$

Суммирование по i можно произвести, если принять во внимание, что

$$\sum\binom{n}{n-i}x^{n-m-i}P^{n-i}(1-P)^i = [xP+(1-P)]^n x^{-m},$$

откуда, путем соответствующего дифференцирования, получается:

$$\sum \binom{n}{n-i}(n-m-i)^2 P^{n-i}(1-P)^i = \frac{d}{dx}\left\{x\frac{d}{dx}\left[\frac{xP+(1-P)^n}{x^m}\right]\right\}\Big|_{x=1} = \\ = n(n-1)P^2 - n(2m-1)P + m^2. \qquad (20)$$

Далее может быть произведено и суммирование по m, причем следует иметь в виду, что в данном случае имеют силу соотношения:

$$\sum_{m=1}^{\infty}\frac{a^m}{(m-1)!} = ae^a, \quad \sum_{m=1}^{\infty}\frac{ma^m}{(m-1)!} = (a+a^2)e^a. \qquad (21)$$

В результате приведенное выше выражение (19) преобразуется в простую формулу:

$$\bar{\Delta}_n^2 = P^2[(n-\nu)^2 - n] + (n+\nu)P. \qquad (22)$$

Такова величина среднего квадратичного изменений, происшедших за время t, если первоначальное число частиц было равно n.

Если же оставить первоначальное число частиц неопределенным, то для величины вероятности (в случае стационарного состояния равновесия) снова имеет силу формула (1). Тогда для общего среднего квадратичного изменений во времени получается, при повторном применении формулы (21), следующая окончательная формула [51]:

$$\bar{\Delta}^2 = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!}\bar{\Delta}_n^2 = 2\nu P. \qquad (23)$$

К тому же результату приводит и несколько иной метод расчета, а именно, если с помощью формул (18) и (1) определить общую вероятность прироста на k частиц, исходя из неопределенного первоначального значения числа частиц. Эта вероятность выражается следующим образом:

$$\overline{W(+k)} = e^{-2\nu P}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(\nu P)^{n+k}(\nu P)^n}{(n+k)!\,n!}. \qquad (24)$$

Та же формула сохраняет силу и для убыли k частиц.

Отсюда, путем последующего суммирования, получается:

$$\bar{\Delta}^2 = 2\sum_{n=1}^{\infty}k^2\overline{W(+k)}, \qquad (25)$$

что дает приведенное уже выше значение *.

* Суммирование можно, после надлежащего расположения членов, произвести с помощью формулы

$$\frac{d}{dx}\left[x\frac{d}{dx}\left(\frac{e^{ax}}{x^k}\right)\right]_{x=1} = k^2 + (k-1)^2\frac{a}{1!} + h' - 2)^2\frac{a^2}{2!} + \ldots + (1)^2\frac{a^{k-1}}{(k-1)} + \\ + 0 + (1)^2\frac{a^{k+1}}{(k+1)!} + (2)^2\frac{a^{k+2}}{(k+2)!} + \ldots$$

Так как, согласно формуле (3), среднее квадратичное общего отклонения равно среднему числу частиц ν, то вместо (23) можно также писать *

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\overline{(n-\nu)^2}} = 2P. \tag{26}$$

Теперь, если в сведберговских рядах чисел составить разности следующих друг за другом чисел, то средний квадрат этих разностей равен величине $\overline{\Delta^2}$, а средний квадрат разностей их и среднего значения ν равен $\overline{(n-\nu)^2}$; отношение же этих двух величин должно, согласно нашей теории, равняться двойному значению множителя диффузии P, который может быть вычислен с помощью формулы (10), исходя из величины коэфициента диффузии D, соответствующего брауновскому движению.

Здесь будет уместно ввести еще «среднее изменение, наступившее за определенное время», первоначального числа частиц, которое можно определить аналогичным, хотя и несколько более простым путем, по сравнению с тем, каким была выведена величина $\overline{\Delta_n^2}$.

В самом деле, мы имеем [53]:

$$\sum_{k=0}^{\infty} kW_n(+k) - \sum_{k=0}^{n} kW_n(-k) = (\nu - n)P. \tag{27}$$

Возьмем теперь все исходные числа n соразмерно их частоте во время стационарного состояния и выведем среднее арифметическое соответствующих величин $\overline{\Delta_n}$; тогда последнее должно, конечно, дать нуль:

$$\overline{\Delta} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\nu}\nu^n}{n!}\overline{\Delta_n} = 0.$$

Раньше чем перейти к проверке наших выводов на имеющемся теперь в нашем распоряжении материале наблюдений, я позволяю себе остановиться на некоторых теоретических соображениях более общего характера. А именно, интересно будет проследить, какая аналогия существует между рассматриваемым теперь случаем и разобранным мною раньше примером, относившимся к вопросу о вероятных изменениях положения частицы, находящейся одновременно под влиянием брауновского движения и действия упругой силы.

---

* Возможно, что в этом виде формула могла бы быть обобщена и для концентрированных эмульсий, у которых наблюдается отступление от закона (3) [52].

Эта аналогия проявляется, прежде всего, в формуле (27) и в той формуле, которая определяет среднее смещение подобной частицы из ее первоначального положения x_0 *:

$$\overline{(x - x_0)} = -x_0(1 - e^{-\beta t}). \tag{28}$$

При этом, очевидно, первоначальное отклонение частицы от нормального положения x_0 соответствует различию между первоначальным и нормальным числом частиц $n - \nu$. Среднее изменение концентрации происходит здесь согласно соотношения (27) в полном соответствии с обычной теорией диффузии, равно как там среднее изменение положения (28) оказалось тождественным с величиной, определяемой на основе обычной теории «необратимого» внутреннего трения.

И наши формулы (23) и (26) имеют полное сходство с упомянутым примером.

В самом деле, из соотношения

$$\overline{(x - x_0)^2} - x_0^2(1 - e^{-\beta t})^2 + \xi^2(1 - e^{-2\beta t}), \tag{29}$$

которое вытекает из формул (11) и (13) указанной работы **, [а также из формул (17), (18) работы II], можно получить путем образования средних значений для всех возможных исходных положений

$$\overline{(x - x_0)^2} = 2\xi^2[1 - e^{-\beta t}]; \tag{30}$$

с этим выражением следует сопоставить полученную нами теперь формулу (26). Выражение, стоящее в скобках, как мы только что видели, играет такую же роль, как множитель диффузии P, между тем как квадрат среднего колебания (т. е. среднее квадратичное отклонений от первоначального положения) соответствует по своему значению величине $\overline{(n - \nu)^2}$. В обоих случаях общее среднее изменений, происшедших на протяжении больших промежутков времени, считая от любого первоначального состояния, стремится к предельному значению, которое равно двойной величине среднего колебания.

В противоположность этому, аналогия между $\overline{(x - x_0)^2}$ и $\overline{\Delta_n}^2$ [уравнение (22)] уже не представляется столь полной. Еще яснее выступает различие между основной формулой $W_n(+k)$ и соответствующей формулой *** для вероятности определенного отклонения от первоначального отклонения. В последнем случае можно было точно проследить переход от совершенно беспорядочного молекулярного движения к обыкновенному макроскопическому движению, протекающему под влиянием трения и внешних сил. Для достаточно коротких промежутков времени эта формула совпадала с выражениями, имеющими силу для обычного броуновского движения, и для любого первоначального состояния в первый момент времени были равнове-

* Указанная выше работа (I), уравнение (11); указанная выше работа (II) уравнение (17), см. здесь стр. 231.

** См. предыдущее примечание.

*** Указанная выше работа (I), (10); (II), (13), см. здесь стр. 236.

роятны положительные и отрицательные смещения (увеличение и уменьшение энтропии).

Здесь тоже получается тот вывод, что для предельного случая длинных промежутков времени формулы (18), в силу соотношения $\lim P = 1$, становятся тождественными с формулой отступлений (1) и что при этих условиях изменения числа частиц происходят совершенно случайно, безотносительно к первоначальному состоянию, что, впрочем, и наперед представляется очевидным.

Напротив, для противоположного предельного случая очень коротких промежутков времени t и соответственно малых значений P, получается вывод, что первоначальный избыток частиц делает более вероятным немедленное уменьшение их числа, а первоначальный недостаток — немедленное его увеличение.

В самом деле, для коротких промежутков времени t, т. е. для больших β, применима приблизительная формула

$$\int_{\beta}^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{e^{-\beta^2}}{2\beta}\left[1 - \frac{1}{2\beta^2} + \ldots\right],$$

с помощью которой получается:

$$\lim_{t=0} P = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} = \frac{2}{h}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \tag{31}$$

Таким образом для коротких промежутков времени формулы (18) переходит в такие [54]:

$$\lim W_n(+k) = e^{-\nu P}\frac{(\nu P)^k}{k!}; \quad \lim W_n(-k) = e^{-\nu P}\binom{n}{k} P^k. \tag{32}$$

Ясно, что для $k = 2, 3\ldots$ эти выражения дают значения исчезающе малые по сравнению со значением для $k = 1$; таким образом в первое мгновение фактически создается возможность изменения на *одну* частицу, что, конечно, и наперед представляется вполне естественным.

Но, с другой стороны,

$$\lim_{P=0} \frac{W_n(+k)}{W_n(-k)} = \frac{\nu}{n}; \tag{33}$$

таким образом уже с самого начала выявляется асимметрия вероятности увеличения и уменьшения энтропии, связанной с числом частиц; эта асимметрия соответствует тенденции к уравнению первоначального значения n со средним значением.

Более глубокая причина этого различия заключается в одном существенном признаке, отличающем рассматриваемый нами ныне пример от предыдущего. В то время как в прежнем примере расстояние x представляло собою непрерывную переменную, рассматриваемая здесь целочисленная переменная n допускает только прерывные значения конечной величины. Легко убедиться, что и в данном случае формулы $\lim W_n(+k)$ и $\lim W_n(-k)$ дали бы тождественные значения для

предельного случая малых k, если бы число k могло изменяться непрерывным образом [55].

Таким образом настоящие соображения в некоторых отношениях дополняют те выводы моей прежней работы, которые относились к вопросу о пределах приложимости второго основного закона. Другие выводы, связанные с изложенным тогда понятием времени возврата аномального состояния, я бы полагал подробнее изложить в особой работе [56].

Пользуясь случаем, отметим здесь еще одно различие, которое играет большую роль во многих, относящихся сюда, вопросах. Именно формулы брауновского движения определяют вероятность известного смещения и положения в определенный момент времени без всякой связи с предшествующей историей частицы *. В нынешнем же примере, напротив, формула (18), дающая вероятность, что число частиц n увеличилось на k, была бы неприменима к такому случаю, когда мы знаем, что числу n предшествовало определенное число, например $(n + 1)$. Это «последействие» вероятности заданного числа представляет собою момент, значительно усложняющий настоящий пример [57].

IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ТЕОРИЙ

Перейдем теперь к сопоставлению нашей теории с известным в настоящее время экспериментальным материалом. Последний сводится, собственно, только к данному Сведбергом ряду чисел, который мы уже раньше здесь привели.

Для того чтобы на последнем проверить окончательный вывод (23), мы определяем разности каждой пары следующих друг за другом цифр и берем среднее арифметическое квадратов этих разностей. Это дает нам экспериментальное значение $\overline{\Delta^2} = 2{,}25$.

Далее, среднее арифметическое всех чисел равно $\nu = 1{,}55$, поэтому, согласно упомянутой формуле, коэфициент диффузии P должен равняться 0,726. С другой стороны, эта величина может быть исчислена с помощью формулы (10), если определить коэфициент диффузии D на основе теоретической формулы (8) для брауновского движения.

Если принять **

$$\eta = 0{,}0107,\ a = 19\ \mu\mu,\ N = 6{,}06 \cdot 10^{23},$$

то получается $D = 1{,}04 \cdot 10^{-7}$, а отсюда для $h = 2\mu$, $t = \frac{60}{39}$ определяется значение $\beta = 0{,}25$. Для того чтобы определить P, как функцию β, я с помощью таблиц для крамповского интеграла составил следующую таблицу:

$\beta =$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$P =$	0,944	0,888	0,833	0,780	0,729	0,680	0,634	0,591	0,551	0,514.

* Фактически независимость от предшествующей истории имеет место лишь для таких промежутков времени, которые значительно превышают некоторый определенный нижний предел (продолжительность приблизительно прямолинейного движения).

** См. *Svedberg*, указ. выше работа.

Этим путем мы в рассматриваемом случае получаем теоретическое значение $P = 0{,}86$, которое оказывается на одну пятую больше значения, полученного из опытных данных.

Принимая во внимание, что величины, использованные для теоретического расчета, были определены лишь ориентировочно, можно такое соответствие признать достаточно хорошим.

Расхождение можно отчасти объяснить и тем обстоятельством, что в золотых растворах, составленных с помощью исходного препарата, Сведбергом было замечено некоторое замедление броуновского движения, которое он объясняет отступлением частиц от шарообразной формы; это должно было уменьшить значение P.

Этот же ряд чисел может быть использован для проверки зависимости значения $\overline{\Delta^2}$ от величины избранных для наблюдения промежутков времени. Можно, например, образовать разности между каждым числом и четвертым следующим за ним и взять среднее арифметическое из квадратов этих разностей; таким путем будет определено значение $\overline{\Delta}^2$ для промежутка времени, вчетверо превышающего взятый в прежнем случае интервал в $\frac{1}{39}$ мин. Для этого случая получается $\overline{\Delta}^2 = 2{,}80$ откуда $P = 0{,}90$, между тем как теоретический расчет дает $P = 0{,}93$.

Далее, можно также подвергнуть испытанию и основные формулы (18), подставив в них полученное из наблюдения значение $P = 0.726$ и, с другой стороны, определив для сведберговского ряда чисел частоту появления определенных групп пар следующих друг за другом цифр. Так, например, группа 10 появилась сорок раз, следовательно, если 40 разделить на число появлений всех групп, начинающихся с единицы, как 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, которых всего было 164, то получается выведенная экспериментальным путем вероятность того, что в рассматриваемом промежутке времени вслед за числом 1 появится число 0.

Что касается техники расчетов по формуле (18), то ее можно облегчить с помощью легко проверяемой рекурсионной формулы. В самом деле, условимся впредь обозначать через $W(n, m)$ * вероятность, что число m следует за числом n; тогда имеет место следующее общее соотношение:

$$W(n, m) = PW(n-1, m) + (1-P)\,W(n-1, m-1). \qquad (34)$$

Поэтому достаточно непосредственно определить только вероятности нулевых групп, которые равны

$$\left.\begin{aligned} W(0,0) &= e^{-\nu P}, \\ W(0,1) &= \nu P e^{-\nu P}, \\ W(0,2) &= \frac{(\nu P)^2}{2!}\, e^{-\nu P}, \\ W(0,3) &= \frac{(\nu P)^3}{3!}\, e^{-\nu P} \quad \text{и т. д.} \end{aligned}\right\} \qquad (35)$$

* Если бы мы воспользовались прежними обозначениями, нам пришлось бы писать $W(n, m) = W_n\,[+(m-n)]$ или $W(n, m) = W_n\,[-(n-m)]$ в зависимости от того, будет ли $m > n$ или $m < n$.

После этого вероятности остальных групп получаются посредством простого расчета с помощью приведенной выше рекурсионной формулы. В первой из приведенных ниже таблиц помещены значения W, исчисленные с помощью экспериментально определенного числа P; во второй таблице — наблюденные, а также — внизу под ними — теоретически ожидаемые числа частот различных групп взятых попарно частиц. Последние получаются с помощью значений $W(n, m)$ путем умножения последних на произведение абсолютной вероятности появления числа n [согласно (1) и общего числа групп = 512]. Таблицы составлены таким образом, что первый вертикальный ряд дает первое по порядку число в группе, а первый горизонтальный ряд — следующее за ним второе число. Так, например, вероятность $W(1,3)$ равна 0,112. На опыте эта группа появилась 17 раз, теоретический же расчет дает 19 ожидаемых появлений.

I. **Значения относительных вероятностей $W(n, m)$ при заданных начальных числах n**

$m =$	0	1	2	3	4	5	6
$n = 0$	0,325	0,365	0,205	0,077	0,022	0,005	0,001
1	0,236	0,354	0,249	0,112	0,037	0,009	0,002
2	0,171	0,322	0,278	0,150	0,058	0,017	0,004
3	0,124	0,280	0,290	0,185	0,083	0,028	0,008
4	0,090	0,237	0,277	0,214	0,111	0,043	0,013
5	0,065	0,197	0,274	0,234	0,139	0,062	0,021

II. **Показатели частот различных групп (n, m)**

$m =$	0	1	2	3	4	5	6	7
$n = 0$	45	35	19	7	5	0	—	—
	36	40	23	8	2	1	—	—
1	40	55	40	17	10	1	0	1
	40	65	43	19	6	2	0	0
2	19	42	35	24	6	2	1	—
	23	43	37	20	7	2	1	—
3	6	23	22	13	5	0	—	—
	8	19	20	13	6	2	—	—
4	2	8	10	4	6	2	—	—
	2	6	8	6	3	1	—	—
5	0	1	2	2	0	0	—	—
	0,5	1,6	2,2	1,9	1,1	0,7	—	—

Соответствие наблюденных и вычисленных частот можно признать достаточно удовлетворительным. Полученная из формулы (18) вероятность изменения числа частиц настолько хорошо совпадает с данными опыта Сведберга, насколько только этого можно было ожидать при не очень большом числе наблюдений и, следовательно, при значительном влиянии случайных отклонений.

Особенно следует обратить внимание на смещение максимума вероятности, при заданном первом числе, — в сторону более высоких значений второго числа — с возрастанием первого. В том случае, когда первоначальное число частиц равно нулю, весьма вероятно, что по истечении некоторого промежутка времени появится одна частица или не появится ни одной. Если же первоначальное число равно 5, то, вероятно, появится уже не число 0 или 1, а 2 или 3.

Это влияние предшествующего числа на последующее, которое я раньше назвал «вероятностным последействием», проявилось бы еще в большей мере, если бы была сокращена продолжительность интервалов наблюдений, или если бы толщина слоя h была увеличена.

С другой стороны, оно совершенно исчезло бы, если бы промежутки времени были значительно более длинными, или толщина слоя гораздо меньше, либо, наконец, если бы наблюдение производилось над эмульсией, частицы которой проявили бы гораздо более быстрое броуновское движение.

С помощью приведенной выше таблицы можно испытать и нашу формулу (22) для $\overline{\Delta_n^2}$, а именно — определив для каждого начального числа n среднее квадратичное разности по отношению к следующему числу; полученные этим путем результаты приведены в нижеследующей таблице, где для сравнения показаны также числа, полученные с помощью формулы (22).

$n =$	0	1	2	3	4	5
$\overline{\Delta_n^2}$ наблюденное . . .	2,29	1,77 *	1,55	2,51	4,7	8,4
$\overline{\Delta_n^2}$ вычисленное . . .	2,39	1,48	1,63	2,83	5,08	8,39

Кроме рассмотренного выше ряда чисел Сведберг приводит полностью еще второй ряд, который был им получен из наблюдений над более концентрированной эмульсией гуммигута с несколько более крупными частицами; последняя, в соответствии с более медленным броуновским движением, дает относительно меньшую изменчивость во времени величины $\overline{\Delta^2}$. Однако наши формулы не могут быть в точности применены к этому случаю, так как вследствие большей концен-

* Если бы из группы было исключено одно единственное, конечно, только случайное наблюдение в группе 17, то, вместо этого числа, получилось бы $\overline{\Delta_1^2} = 1{,}55$.

трации раствора движения частиц уже не являются независимыми друг от друга; это обстоятельство имеет своим последствием отклонение среднего отступления от теоретического значения (3) [46] [58].

V. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ДОПОЛНЕНИЯ

В заключение следует упомянуть еще о некотором дополнении изложенной выше теории, которое можно иной раз применить на практике. А именно, при нашем чисто теоретическом расчет мы допустили предположение, что частицы эмульсии смещаются исключительно под влиянием брауновского движения. Следовательно, если к последнему присоединяется еще общее поступательное движение, например под влиянием силы тяжести, то изменяемость числа частиц во времени должна увеличиться.

Это обстоятельство можно количественно легко учесть при расчете, если при определении коэфициента диффузии P, вместо обычной формулы брауновского движения (9), просто применить формулу для брауновского движения в поле силы тяжести *.

Указанным образом получается:

$$P = \frac{1}{h\sqrt{\pi Dt}} \int_0^h dx \int_x^\infty e^{-\frac{(\xi + vt)^2}{4Dt}} d\xi , \tag{36}$$

где v обозначает общую составляющую поступательного движения. После расчета, аналогичного произведенному в вышеуказанном месте, отсюда получается:

$$\left.\begin{aligned} P = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \Bigg\{ & \frac{\sqrt{Dt}}{h} \left[2 - e^{-\frac{(h-vt)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(h+vt)^2}{4Dt}} \right] + \\ & + \frac{vt}{h} \left[\int_{\frac{-vt}{h\sqrt{Dt}}}^{\frac{h-vt}{2\sqrt{Dt}}} e^{-v^2} dy - \int_{\frac{+vt}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{h+vt}{2\sqrt{Dt}}} e^{-v^2} dy \right] + \int_{\frac{h-vt}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-y^2} dy + \int_{\frac{h+vt}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-y^2} dy . \Bigg\} \end{aligned}\right. \tag{37}$$

Таким образом влияние поступательного движения зависит от величины отношения $\frac{vt}{h}$; в предельном случае большой скорости v, конечно, имеем $P = 1$, т. е. следующие друг за другом числа становятся совершенно независимыми; для малых скоростей члены первого порядка в $\frac{vt}{h}$ исчезают и остаются только члены второй и более высоких степеней, что само по себе понятно, так как в данном случае направление движения должно остаться без влияния.

Как показывает примерный расчет, в рассмотренных выше опытах Сведберга эти явления не играют заметной роли.

---

* См., например, *M. v. Smoluchowski*, «Bull. Acad. Cracovie», 1913, стр. 422, уравнение (7). См. настоящее издание, стр. 234.

Представлялось бы уместным еще и другое дополнение теории, которое относилось бы к случаю, когда наблюдаемый объем эмульсии имеет иную форму, чем исследованный здесь плоскопараллельный слой, открытый с двух сторон. Однако при этом вся интерпретация осталась бы та же, что и раньше, но только пришлось бы видоизменить множитель P, что, может быть, было бы связано с некоторыми трудностями вычислительного, но отнюдь не принципиального характера [49].

ВЫВОДЫ

В настоящей работе выведены формулы, которые дают возможность количественно определить изменение с течением времени числа частиц эмульсии, находящихся в заданном объеме, а сопоставление этих формул с полученными Сведбергом экспериментальными рядами чисел дает вполне удовлетворительное их соответствие. Это явление представляет собою подобие броуновского молекулярного движения и, сверх того, находится с последним в формальной связи, так что из систематических наблюдений подобных изменений во времени можно косвенно определить величину «броуновской подвижности». Независимо от принципиального интереса это явление имеет еще и некоторое практическое значение, так как непосредственное измерение броуновского молекулярного движения связано с большими трудностями.

МОЛЕКУЛЯРНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВОПРОСУ ОБ ОБРАЩЕНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ И О ПОВТОРЕНИИ АНОРМАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ

Сообщения Венской академии наук, физ.-мат. отделение, т. 124, отд. IIa, 1915 г., стр. 339—368.

(*Доложено в заседании 10 июля 1915 г.*)

Два основных возражения, выдвинутых, как известно, догматической термодинамикой против молекулярной кинетики, а именно — лошмидтовское возражение, связанное с обращением (Umkehreinwand) и возражение Пуанкаре о повторении (Wiederkehreinwand) [72], сводятся, в конечном счете, к тому, что термодинамическая необратимость никак не может быть объяснена на основе механики консервативных молекулярных систем *.

Неоднократно пытались отвести эти возражения с помощью более или менее убедительных вероятностных соображений общего характера, опираясь на идеи Больцмана **.

Тем не менее представляется более соответствующим существу дела определенно заявить, что согласно молекулярной кинетике все процессы являются принципиально обратимыми, и исследовать, каким образом, несмотря на это, в определенных случаях все-таки создается ложное впечатление видимой необратимости.

Первый опыт подобного рода специального исследования *** был осуществлен, когда удалось придумать воображаемый пример (броуновское движение частицы, находящейся под влиянием упругой силы), на котором можно было математически точно проследить постепенный переход от термодинамически необратимого состояния (возвратное движение к положению равновесия, замедляемое внутренним трением) к неупорядоченному броуновскому движению.

В виду того что недавно мною были выведены формулы ****, дающие возможность в случае коллоидального раствора представить аналогичным образом переход от стадии обыкновенной необратимой диффузии к стадии неупорядоченных автоматических колебаний концентрации, я позволю себе изложить здесь некоторые дальнейшие исследования по этому же вопросу; благоприятным обстоятельством является также

---

* См., например, превосходную статью *P.* и *T. Ehrenfest* в «Enz. d. math. Wiss.», IV, 2, II.

** Например «процесс перемешивания» («Umruhrvorgang») *Gibbs*, Stat. Mech., XII Кар.

*** *M. v. Smoluchowski*, «Bul. Acad. Cracovie», 1913, стр. 418; Cöttinger Vortr. uber kinet. Theorie», Teubner, 1814, стр. 89. См. здесь стр. 231.

**** *M. v. Smoluchowski*, «Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissen. in. Wien». 123 (1914), см. здесь стр. 244.

в данном случае существование готовых, относящихся к настоящему вопросу, экспериментальных данных, которые в будущем легко можно было бы еще пополнить.

I. ОБРАТИМОСТЬ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ВО ВРЕМЕНИ

(Unkehrbarkeit der Zeitfolge)

Подобно тому как в упомянутом выше воображаемом примере можно было считать, что формулы, представляющие молекулярный процесс, сохраняют свою силу и для обратного хода времени, можно и здесь с помощью формул (18) вышеуказанной работы* доказать, что в настоящем случае требуемое Лошмидтом условие выполняется. Смысл этих формул заключается в следующем.

Если в определенный момент времени в заданной части объема находится n частиц какого-либо коллоидального раствора, то вероятность, что за время t это число увеличится или уменьшится на k единиц, выражается следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} P_n(+k) &= e^{-\nu P}\sum_{m=0}^{m=n}\binom{n}{m}(1-P)^{n-m}P^m\frac{(\nu P)^{k+m}}{(k+m)!}, \\ P_n(-k) &= e^{-\nu P}\sum_{m=k}^{m=n}\binom{n}{m}(1-P)^{n+m}P^m\frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!}. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Здесь v обозначает нормальное число частиц, которое пришлось бы на избранный объем при равномерном распределении частиц, под P можно понимать дробь, представляющую ту часть первоначально заключавшегося там коллоидального вещества, которая, согласно обычной теории диффузии, ушла бы оттуда за время t, если бы первоначально этот объем был окружен чистым растворителем. Следовательно, значение P зависит от коэфициента диффузии D, от времени t и от размеров соответствующей части объема. В том случае, когда последний представляет собою плоскопараллельный слой толщины h, мы имеем:

$$P = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\beta} e^{-\nu^2}\,dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}}\left[1 - e^{-\beta^2}\right], \tag{2}$$

где, для сокращения, принято $\beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}$. Путем многократного повторного наблюдения можно установить количество случаев, когда появляется число n, а за ним следует число $(n + k)$; но эту же величину можно получить и теоретически: для этого следует $P_n(+k)$ помножить на величину $W(n)$, выражающую вероятность того, что в состоянии статистического равновесия число единиц равно n [73]:

$$W(n) = \frac{e^{-\nu}\nu^n}{n!}. \tag{3}$$

* См. настоящий сборник, стр. 252.

Далее, путем подстановки соответствующих выражений, можно непосредственно легко доказать существование тождества [74]:

$$W(n)\,P_n(+k) = W(n+kP)_{n+k}\,(-k). \qquad (4)$$

Но выражение, стоящее справа, аналогичным образом дает число случаев, когда число $(n+k)$ уменьшается на k единиц и, следовательно, снова возвращается к числу n. Отсюда следует, что вообще при стационарном состоянии вероятность, что за числом n последует m, равно вероятности, что в течение равного промежутка времени числу n предшествовало число m.

Следовательно, из этой теоремы, иллюстрирующей равноправность положительного и отрицательного течения времени, вытекает, что при систематическом определении изменяющегося числа частиц количества парных групп (nm) и (mn) должны быть равны между собою. И, действительно, данный Сведбергом ряд наблюдений, подвергнутый статистическому исследованию в упомянутой выше работе, приближенно удовлетворяет этому требованию: числа, частот, стоящие в таблице на стр. 2402 указанной работы (см. здесь стр. 259) симметрично по обе стороны диагонали, настолько близки друг к другу, насколько только можно было этого ожидать, принимая во внимание значительное влияние случайных ошибок.

Таким образом, как этого можно было и наперед ожидать, формулы, выведенные нами для двух специальных случаев, удовлетворяют лошмидтовскому требованию обратимости процессов во времени. Рассмотрим теперь ближе, каким образом все-таки, несмотря на это, может возникнуть характер необратимости.

II. ВРЕМЯ ВОЗВРАТА И ОЖИДАЕМОЕ ВРЕМЯ ПОВТОРЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОСТОЯНИЙ

A. Прерывные наблюдения

Когда Цермело выдвинул против больцмановского толкования необратимости положение Пуанкаре о повторении маловероятных событий [75], Больцман * попытался устранить это выражение, исчислив для определенного случая продолжительность того промежутка времени, по истечении которого первоначальное молекулярное состояние восстанавливается [76]. По его мнению, чудовищный размер этого промежутка является доказательством того, что хотя повторение термодинамически необратимых процессов иногда и должно иметь место, но в повседневной практике оно не может быть наблюдаемо.

Так как с тех пор мы познакомились с целым рядом так называемых молекулярных отступлений или процессов флюктуации, в которых прямо можно наблюдать «антиэнтропийное» протекание явлений [77], то представляется целесообразным най тикритерий, с помощью которого можно было бы судить, попадает ли данный процесс в область применения закона об энтропии или же нет.

Больцмановское исчисление цикла периодичности Пуанкаре не отвечает настоящей цели, так как оно лишь устанавливает, по истече-

* *L. Boltzmann*, «Ann. d. Phys.» 57, 773 (1896).

нии какого промежутка времени отдельные молекулы известного количества газа могут вернуться к тем скоростям и положениям, которые они имели в первоначальный момент. Оно, следовательно, относится не к поддающемуся наблюдению макроскопическому состоянию, а к состоянию микроскопическому, при котором отдельные молекулы должны различаться по их индивидуальности *.

Кроме того, продолжительность подобного цикла зависит от произвольного соглашения о том, что следует понимать под тождественностью двух состояний, так как молекулярные процессы, вообще говоря, не вполне строго периодичны, а лишь квазипериодичны. Поэтому я в многократно уже упоминавшейся своей работе ввел понятие о времени возврата» (Wiederkehrzeit), которое приурочивается к определенному параметру, доступному для экспериментального наблюдения: вместе с тем я устранил и второе затруднение, так как в случае одного единственного параметра в статистических системах должно с течением времени наступить точное совпадение с первоначальными значениями. В исследованном тогда специальном случае было дано математическое истолкование этого понятия, но недоставало более общего определения и точного указания той роли, какую эта величина играет [78]. Поэтому я теперь попытаюсь в известной мере дополнить и уточнить изложенные тогда соображения; в качестве опорной точки я возьму упомянутый в начале пример— изменчивость числа частиц, содержащихся в заданном объеме, иллюстрацией к которому является сведберговский ряд чисел **.

Специальный характер молекулярной системы является с принципиальной точки зрения, вообще говоря, безразличным; мы введем лишь в качестве существенного признака условие, что наблюдаемый параметр представляет собою прерывную переменную (число частиц) и что наблюдения производятся спорадически, через равноотстоящие промежутки времени, как это и имело место при наблюдениях Сведберга.

Происходящие с течением времени изменения количества частиц или, вообще, величины наблюдаемого параметра могут быть изображены с помощью ломаной линии, аналогичной линии, показанной на рис. 2 и представляющей собою отрезок сведберговского ряда чисел.

Здесь линия абсцисс, по которой откладывается время, разделена на равные отрезки τ, соответствующие продолжительности интервалов наблюдения, а ординаты дают наблюденное число частиц. Остановимся на одной определенной ординате, например $n = 4$. Назовем «вероятностью соответствующего числа n» (Wahrscheinlichkeit des bettreffenden n-Wertes) относительную частоту последнего при стационарном

* Следовательно, в действительности наблюдаемые процессы повторяются несравненно чаще, чем это выходит на основе исчисленного Больцманом промежутка времени, так как индивидуальность отдельных частиц нас совершенно не интересует.

** Этот пример больше подходит к настоящей цели, чем примененный мною раньше, при котором параметр представлял собою непрерывную переменную. Впрочем, часть изложенных ниже соображений может быть перенесена и на последний.

состояний, т. е. отношение отрезков времени, у которых $n = 4$, к длине всего отрезка времени.

Пусть теперь N_k обозначает число случаев, наблюденных на протяжении определенного, чрезвычайно большого промежутка времени, когда число 4 непрерывно держалось в течение k интервалов подряд, и, аналогично, M_k—число случаев, которые характеризуются непрерывным отсутствием числа 4 на протяжении k подряд идущих интервалов.

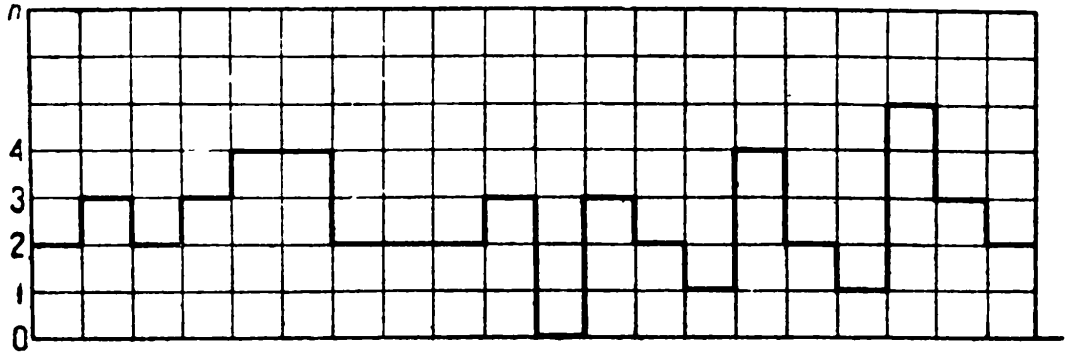


Рис. 2.

Тогда упомянутая вероятность состояния «n» выразится следующим образом:

$$W(n) = \frac{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots + M_1 + 2M_2 + 3M_3 + \dots} \tag{5}$$

Следовательно, это—та самая величина, которая представлена формулой (3).

С другой стороны, наши формулы (1) и (2) дают возможность определить вероятность, что после числа n в следующем интервале снова появится число n и что, следовательно, число частиц останется неизменным: ясно, что с помощью тех же символов эта величина может быть определена следующим образом:

$$P_n(0) = \frac{N_2 + 2N_3 + 3N_4 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots}. \tag{6}$$

От последнего понятия следует отличать другое, близкое к нему, понятие, которое мы сейчас впервые введем и которым в дальнейшем будем часто пользоваться, а именно— вероятность, что существующее в настоящий момент состояние продлится еще только в течение одного интервала, т. е. что за числом n в ближайшем интервале последует снова n, а затем дальше уже будет другое число.

Эта вероятность, которую мы обозначим через $\varphi(2\tau)$, равна:

$$\varphi(2\tau) = \frac{N_2 + N_3 + N_4 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots}. \tag{7}$$

Аналогично этому выражение

$$\varphi(1\tau) = \frac{\sum_{k=1}^{\infty} N_k}{\sum_{k=1}^{\infty} kN_k} \tag{8}$$

представит вероятность, что вслед за существующим в данный момент состоянием «n» в ближайшем интервале последует состояние «не-n» и вообще

$$\varphi(k\tau) = \frac{\sum_{h=k}^{\infty} N_h}{\sum_{h=1}^{\infty} hN_h} \tag{9}$$

дает вероятность того, что существующее состояние «n» продлится еще ровно в течение k интервалов, а в $(k+1)$-ом интервале оно перейдет в другое состояние.

Аналогичные выражения для состояния «не-n» мы обозначим через ψ, так что, значит $\psi(k\tau)$ представит собою вероятность того, что состояние «не-n» спустя ровно k интервалов перейдет в состояние «n».

Теперь мы можем определить, что следует понимать под «временем возврата» и под другими связанными с ним понятиями.

Назовем «средней продолжительностью» состояния «n» среднее арифметическое всех отрезков времени, характеризуемых существованием состояния «n», и обозначим его через T_1; при помощи тех же символов величина его может быть выражена следующим образом:

$$T_1 = \tau \frac{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots} = \frac{\tau}{\varphi(1\tau)}. \tag{10}$$

С другой стороны, средняя продолжительность состояния «не-n» равна:

$$\theta_1 = \tau \frac{M_1 + 2M_2 + 3M_3 + \dots}{M_1 + M_2 + M_3 + \dots} = \frac{\tau}{\varphi(1\tau)}. \tag{11}$$

Последнюю величину можно также назвать средним временем возврата состояния «n».

С другой стороны, термином «ожидаемое время возврата» мы обозначим другую величину, которая получается, если для каждого момента «не-n» определить время до ближайшего появления числа n и затем взять среднюю арифметическую этих отрезков времени:

$$\theta_2 = \tau \frac{M_1 + (1+2)M_2 + (1+2+3)M_3 + \dots}{M_1 + 2M_2 + 3M_3} = \sum_{k=1}^{\infty} k\tau\psi(k\tau). \tag{12}$$

Аналогично можно, конечно, составить выражение для «времени ожидания» состояния «не-n», которое можно иначе назвать «вероятной продолжительностью» (Fortdauer) состояния «n».

$$T_2 = \tau \frac{N_1 + (1+2)N_2 + (1+2+3)N_3 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots} = \sum_{k=1}^{\infty} k\tau\varphi(k\tau). \tag{13}$$

Таким образом различие между T_1 и T_2 заключается в том, что первая величина представляет собою среднее по отношению к переходным положениям из состояния «n» в состояние «не-n», а вторая — среднюю для всех состояний «не-n».

Можно было бы определить еще одну величину со сходным значением:

$$T_3 = \tau \frac{N_1 + 2^2 N_2 + 3^2 N_3 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots}. \tag{14}$$

Последняя получается, если для каждого положения «n» взять отрезок времени с начала состояния «n» до его конца и затем вывести среднюю арифметическую этих отрезков. Однако эта величина не дает ничего существенно нового, так как в силу соотношения

$$1 + 2 + 3 \dots + k = \frac{k}{2}(1 + k)$$

получается следующая формула:

$$T_2 = \frac{1}{2}(T_3 + \tau). \tag{15}$$

Что касается, далее, определения величины «средней продолжительности», то последнюю можно очень легко получить, не зная даже функций φ, ψ; в самом деле, ясно, что случаев перехода «n» в «не-n» должно быть столько же, сколько случаев обратного перехода, поэтому

$$N_1 + N_2 + N_3 + \dots = M_1 + M_2 + M_3 + \dots$$

и, следовательно [79]:

$$\theta_1 = T_1 \left[\frac{1}{W(n)} - 1\right]. \tag{16}$$

С помощью формул (6) и (10) получается, таким образом,

$$T_1 = \frac{\tau}{1 - P_n(0)}; \qquad \theta_1 = \frac{\tau}{W(n)} \frac{1 - W(n)}{1 - P_n(0)}. \tag{17}$$

Мне показалось интересным проверить эти формулы на данных Сведбергом рядах наблюдений, которыми я в своей многократно уже упоминавшейся работе часто пользовался для иллюстрации теоретических расчетов, хотя, правда, в данном случае, в виду ограниченности цифрового материала, наперед нельзя было ожидать точного совпадения. В приведенной ниже таблице сопоставлены значения средней продолжительности T_1 и среднего времени возврата θ_1, определенные эмпирически из упомянутых рядов чисел на основе формул (10) и (11) и теоретически исчисленных по формуле (17), причем длина одного интервала была принята за единицу. В первой колонне показаны числа, для которых были сделаны соответствующие расчеты.

n	$P_n(0)$	$W(n)$	T_1 выч.	T_1 набл.	θ_1 выч.	θ_1 набл.
0	0,321	0,212	1,47	1,66	5,54	4,48
1	0,354	0,329	1,55	1,50	3,16	3,09
2	0,278	0,255	1,38	1,37	4,05	3,98
3	0,185	0,132	1,23	1,23	8,09	7,13
4	0,111	0,051	1,12	1,23	20,9	16,0

Порядок величины и общий ход величин θ_1 и T_1 подтверждаются, таким образом, достаточно удовлетворительно, хотя, конечно, о полном совпадении отдельных цифр здесь думать не приходится * [80].

В связи с рассматриваемыми понятиями приведем еще один численный пример, из которого нам станет ясно, что в случае заметно аномальных исходных состояний наблюденный Сведбергом процесс принимает характер необратимого процесса диффузии.

В сведберговском численном ряде, охватывающем 518 отдельных измерений, встречаются очень часто числа 0, 1, 2, 3, 4, 5, числа же 6 7 — только по одному разу. Если бы мы пожелали увидеть появление еще больших цифр, нам пришлось бы соответственно продлить время наблюдения. Спрашивается, через какие промежутки времени можно было бы, например, ожидать повторения цифры 17?

Если вычислить P_n (0) для $n = 17$ по формуле (1), то получается чрезвычайно малое число: совершенно невероятно, чтобы после числа 17 сейчас же снова появилась тоже число 17; можно почти наверняка рассчитывать на понижение этого ненормального большого числа**. Точно так же и $W(17)$ представляет собою чрезвычайно малое число.

Поэтому для подобных аномальных состояний формула (17) сводится к величине

$$\theta_1 = \frac{\tau}{W(n)}. \tag{18}$$

т. е. создаются такие условия, как если бы последовательные изменения числа частиц были совершенно независимы друг от друга***.

Если в формуле (18) подставить число 17, то для T_1 получается промежуток времени в $10^{13}\tau$, т. е., примерно, в 500 000 лет, при условии, что, по примеру Сведберга, в минуту будет производиться 39 измерений. Отсюда ясно, что при начальном числе 17 процесс диффузии в коллоидальном растворе можно считать необратимым, так как никогда нельзя дожить до возвращения к первоначальному состоянию.

Значительно более трудным, чем определение T_1, является определение вероятной продолжительности T_2, так как последнее предполагает знание функций φ, ψ, требующих гораздо более сложных расчетов, чем функции W, P. Но соответствующее выражение можно представить в другом виде, преобразовав (13) нижеследующим образом:

$$\frac{T_2}{\tau} = 1 + \frac{N_2 + 2N_3 + 3N_4 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots} \times$$

$$\times \left| 1 + \frac{N_3 + 2N_4 + 3N_5 + \dots}{N_2 + 2N_3 + 3N_4 + \dots} \times \left[1 + \frac{N_4 + 2N_5 + 3N_6 + \dots}{N_3 + 2N_4 + 3N_5 + \dots} \right] \right|.$$

Первый из дробных многочленов в правой части равен, согласно формуле (6), вероятности, что вслед за числом n опять появится n,

---

* Если бы промежутки θ были более продолжительными, то наличие ограниченного ряда наблюдений послужило бы источником систематических ошибок [81].

** Нормальное число частиц в этих наблюдениях составляло 1,55.

*** См. соображения, приведенные по поводу формул (20) и (36)

а эту величину мы раньше обозначили $P_n(0)$. Вместо последнего мы здесь применим другой символ $W(nn)$. Аналогично этому вторая дробь обозначает процентную долю всех случаев n—n, приходящуюся на те случаи, когда вслед за n—n подряд идет еще третье n: ее мы обозначим $W(nnn)$ и т. д. Таким образом получается:

$$T_2 = \tau\left[1 + W(nn)\left[1 + W(nnn)\left[1 + W(nnnn)\ldots\right]\right]\right] \qquad (19)$$

Однако определение дальнейших выражений $W(nnn)$ и т. д., к сожалению, настолько сложно, что я пока воздержался от их вычисления. На такие же трудности наталкивается вычисление ожидаемого времени появления состояния n для θ_2.

Вычисление легко осуществимо лишь в одном предельном случае, а именно, когда промежутки времени τ настолько велики, что можно пренебречь последействием предшествующего состояния на последующее, т. е. когда эти состояния можно рассматривать как совершенно независимые друг от друга. Тогда, следовательно, имеет место

$$W(n) = W(nn) = W(nnn) = \ldots$$

и в силу этого получается:

$$T_2 = \frac{\tau}{1 - W(n)}; \quad \theta_2 = \frac{\tau}{W(n)}. \qquad (20)$$

Те же самые значения получаются в данном случае и для T_1, θ_1, так как, при указанных условиях, $P_n(0) = W(n)$. Таким образом в этом предельном случае оба рассматриваемые понятия становятся тождественными * [80].

Значение этого обстоятельства можно еще пояснить путем аналогии с игрой в кости, при которой для любого из чисел от 1 до 6 существует одинаковая вероятность $W = \frac{1}{6}$. Если бросание кости производится через промежутки времени τ, то средняя длина отрезка времени между двумя появлениями единицы («время возврата» единицы) $\theta_1 = 6\tau$. Если же подсчитать время, которое проходит, в среднем, от любого появления «не-1» до ближайшего появления единицы («время ожидания» единицы), то получается та же самая величина [82].

В. Непрерывное наблюдение

До сих пор мы предполагали, что наблюдение производится прерывно, в равноотстоящие друг от друга моменты времени. Посмотрим теперь, какие изменения произойдут, если мы возьмем за основу непрерывное наблюдение.

---

* См. также по этому вопросу уравнение (36) и примечание [0].

В этом случае формулы (10)—(13) примут следующий вид:

$$T_1 = \frac{1}{\varphi(0)}, \qquad \theta_1 = \frac{1}{\psi(0)}, \tag{21}$$

$$T_2 = \int_0^\infty t\varphi(t)\,dt \qquad \theta_2 = \int_0^\infty t\psi(t)\,dt, \tag{22}$$

Здесь, как и раньше, $\varphi(t)\,dt$ [соответственно и $\psi(t)\,dt$] обозначает вероятность того, что, считая от некоторого произвольного момента во время существования состояния «n» (соответственно состояния» не-n»), наблюдаемый параметр сохранит свое значение n (соответственно «не-n») до момента t и примет другое значение (соответственно значение n) до момента $t + dt$. Сказанное можно еще более подробно разобрать. В самом деле, если $f(x, n)\,dt$ обозначает вероятность, что система, исходящая из x, впервые получит новое значение n в промежуток времени $t \ldots t + dt$ и если относительная вероятность различных значений x в стационарном состоянии выражается через $W(x)$, то, очевидно, имеет место соотношение:

$$\psi(t) = \sum_x f(x, n)\, W(x).$$

С другой стороны, функция f связана с величиной максимального отклонения; в самом деле, совершенно так же, как это было сделано в предшествующей статье [4], можно и здесь показать, что среднее максимальное отклонение в одну сторону от положения x выражается следующей формулой:

$$\overline{E}_m = \sum_n n \int_0^t [f(x, n) - f(x, n+1)]\,dt, \tag{23}$$

а выведя среднее арифметическое из всех значений для различных x, можно получить величину общего максимального отклонения.

Для нашего специального примера будет проще вместо общих формул (21) и (22) воспользоваться прежним результатом (17) и произвести расчет для предельного значения $\lim \tau = 0$. При этом, оказывается, что в силу соотношения *

$$\lim_{t=0} P_n(0) = \lim [1 - (n+\nu)P + \ldots] = 1 - \frac{2(n+\nu)}{h}\sqrt{\frac{D\tau}{x}} \tag{24}$$

в данном случае получается предельное значение $\lim T_1 = 0$.

Последнее станет понятным, если внимательно посмотреть, каким образом происходит изменение числа частиц эмульсии. Как только частица приближается к пограничным плоскостям наблюдаемого объема, обычно тотчас же, вследствие броуновского движения этой частицы, происходит быстрое изменение числа частиц в ту или другую сторону, причем при каждом прохождении частицы число их изме-

* Из формулы (1) для $k = 0$, с учетом предельного значения выражения 2) [83].

няется прерывно на одну единицу. Собственно, согласно соответствующим формулам, это вступление и выход частиц должны были бы происходить бесконечно быстро, так как путь брауновского движения частиц образует, как известно, недифференцируемую кривую с бесконечно большим числом изломов *. Таким образом при непрерывном наблюдении, вместо рис. 2, должно получиться графическое изображение, аналогичное показанному на рис. 3.

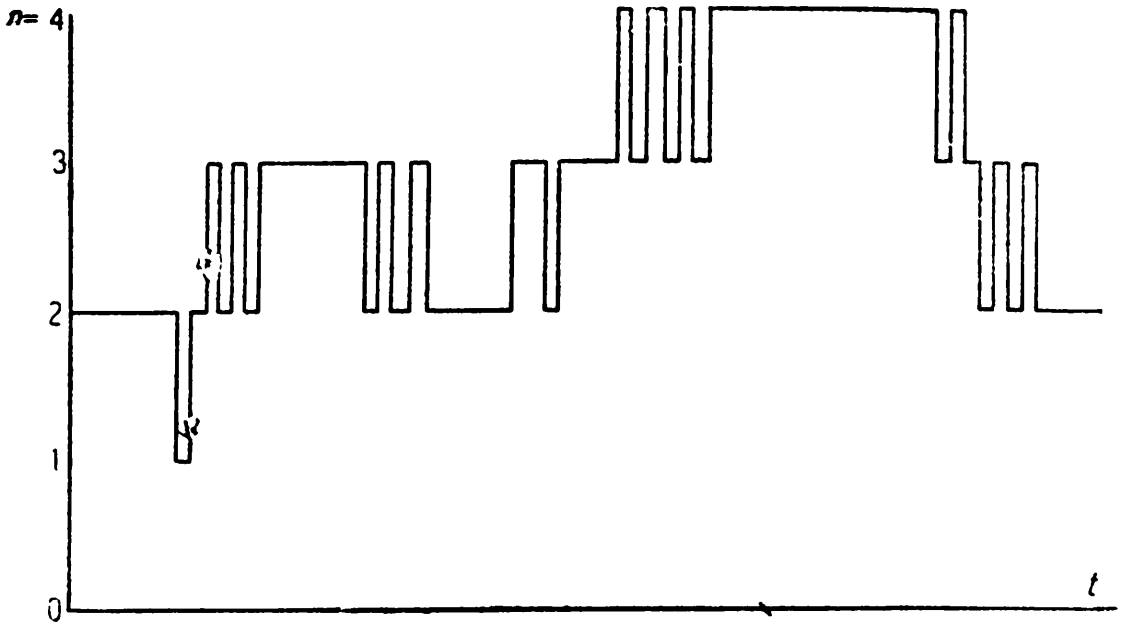


Рис. 3.

Ввиду того что число изломов следует считать бесконечно большим, так что $\sum_k N_K = \infty$, а весь отрезок времени конечен, то естественно, среднее арифметическое должно быть бесконечно мало.

Из сказанного как будто следует, что понятие средней продолжительности и времени возврата T_1, θ_1, при непрерывном наблюдении становится беспочвенным. Иначе обстоит дело с вероятной продолжительностью и временем ожидания T_2, θ_2; последние будут отличны от нуля, если только имеются отрезки времени конечного размера, в течение которых непрерывно сохраняется состояние n, вроде того, как это показано на рис. 3.

Однако и величины T_1, θ_1 могут тоже получить определенный смысл, если принять во внимание, что формула брауновского движения имеет силу лишь для таких промежутков времени, которые значительно больше интервала времени τ, необходимого для пробега «средней, приблизительно прямой, длины пути».

В действительности среднее мгновенное движение происходит с молекулярной скоростью, соответствующей массе частицы ** и по-

* С помощью известной формулы $\Delta x = \sqrt{2Dt}$ можно было бы показать, что при бесконечно малых отрезках времени должны происходить бесконечно малые смещения с бесконечно большой скоростью [84].

** По другому поводу («Festschr. and 250-jähr. Jubil. d. Universität Lemberg», Krakau, 1911) я исследовал вопрос о том, следует ли при определении молекулярной скорости эмульсионных частиц принимать во внимание «кажущуюся массу», являющуюся результатом присутствия жидкой среды. Здесь мы совершенно отвлечемся от подобного осложнения проблемы.

этому для промежутков времени, значительно более коротких, чем τ, следует это соотношение поставить на место брауновской формулы движения, в результате чего получится соответствующее изменение выражения (2) для P. В самом деле, последнее представляет собой ту дробную часть первоначально находившегося в слое h вещества, которое за время t выделилось через обе пограничные плоскости в результате молекулярных движений, приводящих к диффузии.

Так как, далее согласно известной формуле для количества молекулярных толчков, число ударяющихся частиц составляет в единицу времени на единицу площади $\frac{NC}{\sqrt{6\pi}}$ [85], где N—количество молекул в единице объема, мы имеем:

$$\lim_{t=0} P = \frac{2Ct}{h\sqrt{6\pi}} \text{ [86]}, \tag{25}$$

а с помощью последнего соотношения получаем следующее выражение для средней продолжительности состояния, характеризуемого присутствием n частиц в рассматриваемом слое *:

$$T_1 = \frac{h\sqrt{6\pi}}{2(n+\nu)C}. \tag{26}$$

Соответственно этому для среднего времени возврата состояния n получается следующее значение:

$$\theta_1 = \frac{h\sqrt{6\pi}}{2(n+\nu)C} \cdot \frac{1-W(n)}{W(n)} \text{ [87]}. \tag{27}$$

В сведберговском ряде наблюдений действительная средняя скорость частиц C может быть определена по величине массы частиц M, на основании формулы [4],

$$C = \sqrt{\frac{3H\theta}{NM}},$$

в результате чего получается $C = 26$ *см/сек*. Отсюда следует, что средняя продолжительность интервала между двумя соседними появлениями числа 17 при непрерывном наблюдении составила бы 161 день, но при этом указанное число частиц можно было бы наблюдать лишь в течение времени $T = 9 \cdot 10^{-7}$ сек.; следует полагать,

* Смысл этой формулы, равно как и следующей за нею, можно понять и непосредственно, исходя из соотношения (21). Дело в том, что число частиц n изменяется во всех тех случаях, когда одна из внутренних частиц, распределенных с плотностью $\frac{n}{h}$ или одна из внешних, распределенных с плотностью $\frac{\nu}{h}$, проходит через какую-либо из двух пограничных плоскостей слоя. Таким образом количество перемен составляет $\frac{2(n+\nu)C}{h\sqrt{6\pi}}$ в секунду.

что физик, которому удалось бы сделать подобное наблюдение, наверное, подумал бы, что он ошибся. Выходит, что здесь получается такой же результат, как и при спорадическом наблюдении — в том смысле, что в данном случае подобные начальные условия создают необратимое на практике течение физического процесса [88].

Перейдем теперь к определению вероятной продолжительности T_2 состояния, характеризуемого пребыванием в слое n частиц, причем для этой цели воспользуемся выражением (22). Подобное состояние длится только до тех пор, пока ни одна из n частиц не покинет рассматриваемого объема и не одна новая частица не вступит в него со стороны. Конечно, могло бы случиться и так, что уход внутренней частицы и вступление новой произойдут одновременно, причем число n останется неизменным, однако, вероятность такого события является, очевидно, исчезающе малой.

Разберем теперь, прежде всего, с какой вероятностью следует ожидать первого вступления внешней частицы до определенного заданного момента времени. Точный ответ можно получить с помощью метода, аналогичного тому, какой был применен в предшествующей статье, пользуясь коэфициентом a_{nm}, определение которого было там дано. Однако практически равноценные результаты, но значительно более простым путем дает соответствующее применение теории диффузии, которую мы уже и в той работе признали эквивалентом подробного расчета.

Итак, представим себе, что внутри слоя толщины H (которую мы можем предположить имеющей любой размер) вначале находится одна единственная частица, причем все значения абсциссы x, в пределах от 0 до H, будем считать равновероятными. Последнее мы можем сравнить со слоем вещества, которое первоначально было распределено равномерно. Если пограничная поверхность последнего, $x = 0$, начиная с момента $t = 0$, непрерывно находилась при нулевой концентрации, то вероятность, что наша частица до момента t ни разу не перейдет через пограничный слой, численно равна той доле первоначально находившегося во всем слое количества вещества, которая не прошла через пограничный слой, несмотря на существование процесса диффузии [70].

Так как количество перешедшего вещества выражается формулой

$$A = N\int_0^t \sqrt{\frac{D}{\pi t}}\,dt = \\ = 2N\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}\ [5]. \tag{28}$$

и так как первоначальное количество было равно HN, то вероятность, что рассматриваемая частица еще не перешла через пограничную плоскость, равна:

$$U = 1 - \frac{2}{H}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}.$$

Если же в рассматриваемом слое вместо одной частицы имеется n частиц, то вероятность W_1, что до момента t ни одна из них не перейдет через пограничную плоскость, равна $W_1 = U^n$. Если в качестве меры распределения частиц ввести число ν, которое обычно, в среднем, соответствует наблюденной толщине слоя h, так что $n = \frac{\nu}{h} H$, и если притом толщина слоя H была взята достаточно большой, можно с достаточным приближением принять:

$$W_1 = \lim_{H=\infty} \left[1 - \frac{2}{H}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}\right]^{\frac{\nu}{h}} = e^{-\frac{2\nu}{h}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}}. \tag{29}$$

Теперь следует произвести такой же анализ по отношению к n «внутренним» частицам. Если сначала концентрация слоя h была равномерной и с момента $t = 0$ слой непрерывно находится при нулевой концентрации на обеих пограничных плоскостях, то, как известно, распределение частиц можно представить с помощью ряда

$$u = \frac{4}{\pi} \sum_{k=1}^{k=\infty} \frac{1}{k} e^{-\frac{Dk^2\pi^2 t}{h^2}} \sin\frac{k\pi x}{h}, \tag{30}$$

в котором суммирование распространяется на все нечетные числа от 1 до ∞ [89].

Однако для наших целей представляется более удобным иное разложение, которое может быть получено из частного решения (17), указанного в упомянутой статье [6] (по аналогии с методом зеркального отражения д-Аламбера), а именно [90]:

$$U = \frac{2}{\sqrt{\pi}} [\Phi(x) + \Phi(l-x) - \Phi(l+x) - \Phi(2l-x) + \\ + \Phi(2l+x) + \Phi(3l-x) - \ldots], \tag{31}$$

где для сокращения принято

$$\Phi(x) = \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy.$$

Отсюда видно, что пока величина $\frac{4Dt}{h^2}$ мала, количество вещества, выступающего на каждой стороне слоя, снова может быть представлено с помощью формулы (28) [91], так что общее процентное содержание выражается следующей величиной:

$$U = 1 - \frac{4}{h}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}.$$

Итак, если вначале в рассматриваемом слое находится n частиц, то вероятность, что до момента t ни одна из них не пройдет через какую-либо из обеих пограничных плоскостей, равна

$$W_2 = \left[1 - \frac{4}{\pi}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}\right]^n; \tag{32}$$

при достаточно малых t последнее выражение также может быть заменено показательной функцией. Если последнее скомбинировать с двумя выражениями (29), которые относятся к вступлению внешних частиц, можно приближенно представить процентную долю тех случаев, когда первоначальное число частиц n сохраняется неизменным до момента t следующим образом:

$$W = W_1^2 W_2 = e^{-\frac{4(n+\nu)}{h}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}}. \tag{33}$$

Отсюда вероятность, что в промежутке $t \ldots t + dt$ число n впервые перейдет в $(n+1)$ или в $(n-1)$, выражается через $-\frac{dW}{dt}\,dt$, а вероятная продолжительность состояния n равна

$$T_2 = -\int_0^\infty t\frac{dW}{dt}\,dt = \int_0^\infty W dt = \frac{\pi h^2}{8(n+\nu)^2 D}. \tag{34}$$

Интересно отметить, что такого же порядка величину можно получить совершенно простым расчетом, если привлечь на помощь выведенную в свое время формулу *,

$$\overline{\Delta^2} = 2\nu P,$$

которая определяет среднее квадратичное изменений числа частиц, происходящих за определенный отрезок времени.

Для коротких промежутков времени можно P представить приближенно, подобно тому как это было указано по поводу формулы (24); таким образом можно установить [92], что для изменения числа частиц в среднем на одну единицу требуется время:

$$t = \frac{\pi h^2}{16\nu^2 D}.$$

Точного совпадения с выводом, полученным раньше, здесь нельзя ожидать уже по той причине, что способ образования средних величин в обоих случаях различен: в настоящем случае речь идет о среднем изменении, наступившем за определенное время, в предыдущем же случае — о впервые происшедшем изменении.

Если мы сравним полученную нами теперь величину вероятной продолжительности T_2 с выведенной раньше средней продолжительностью T_1 состояния n, то мы обратим внимание на существенное раз-

* См. здесь стр. 253.

личие результатов как с точки зрения структуры формул, так и с точки зрения порядка величин. В самом деле, для упомянутого примера ($n = 17$, $v = 1{,}55$, $D = 10^{-7}$) окажется $T_2 = 4{,}6 \cdot 10^{-3}$ сек.

Если бы здесь имело место такое же соотношение между θ_2 и T_2, как между θ_1 и T_1 *: мы получили бы

$$\theta_2 = \frac{h^2 \pi}{8 (n+v)^2 D} \cdot \frac{1}{W(n)}. \tag{35}$$

Отсюда следует, что в среднем пришлось бы вести наблюдение непрерывно в течение 2000 лет для того, чтобы при условиях сведберговского опыта получить возможность один раз увидеть появление числа 17.

III. ПОЯСНЕНИЕ ПУТЕМ АНАЛОГИИ С ДРУГИМИ ПРОЦЕССАМИ

С первого взгляда кажется странным, что двум несколько различающимся между собою определениям продолжительности состояния, которые мы называем средней и вероятною, соответствуют величины, столь различные качественно и количественно. Однако это явление можно легко пояснить путем аналогии с некоторыми другими явлениями, в результате чего может получиться ясная картина изменчивости молекулярных процессов.

Представим себе, например, разряды лейденской банки, питаемой индуктором. Здесь каждая искра состоит из большого числа быстро следующих друг за другом частичных разрядов. Разделяющие их промежутки времени крайне малы по сравнению с промежутками между отдельными искрами. В данном случае средний промежуток времени θ_1 между любыми двумя следующими друг за другом разрядами (исчисленный исходя из общего числа всех разрядов) только не намного превышает продолжительность колебания разрядного контура. С другой стороны, ожидаемое время возврата θ_2 (отнесенное ко всем моментам времени как исходным точкам), примерно, совпадает с половиной величины промежутка времени между двумя искрами; следовательно, оно имеет совершенно иные размеры и зависит от других условий опыта, чем величина θ_1.

Очевидно, существенным моментом, обусловливающим различие этих двух величин, является то обстоятельство, что частичные разряды следуют друг за другом не в случайном порядке, но появление первого разряда обязательно влечет за собою целый ряд последующих. С этой точки зрения мы можем различать три отдельных категории физических процессов.

1. Случайные явления, которые друг на друга совершенно не влияют; так, например, столкновение молекулы разреженного газа с другими молекулами или распад атомов радиоактивных веществ столь неправильно распределяются во времени, что θ_1 и θ_2 становится тождественными. Если в данном случае $k\,dt$ обозначает

* Как общее правило, это не имеет места [абзац, след. за ур. (43)], поэтому мы говорим об этом предположительно.

вероятность, что подобное явление произойдет в промежутке времени $t \ldots t + dt$, то средняя длина промежутка или, соответственно, среднее время ожидания будет:

$$\theta_1 = \theta_2 = \frac{1}{k}. \tag{36}$$

Кроме того, легко доказать, что в подобных случаях относительная вероятность различных величин промежутков времени определяется формулой:

$$W(t)\,dt = ke^{-kt}dt, \tag{37}$$

которая была выведена уже Клаузиусом в теории средней длины пути, а для наблюдения явления сцинцилляции радиоактивных веществ впервые была применена Марсденом и Барраттом * [88].

2. Если существуют явления, при которых повторение какого-либо события не облегчается наступлением предыдущего (как в случае искрового разряда), а наоборот, затрудняется, то здесь должно было бы иметь место неравенство $\theta_1 > \theta_2$. В самом крайнем случае подобного рода события должны следовать друг за другом через равные промежутки времени и, следовательно:

$$\theta_2 = \frac{1}{2}\theta_1.$$

3. В тех случаях, когда наступление события благоприятствует его повторению, или, другими словами, когда существует положительное вероятностное последействие (positive Wahrscheinlichkeitsnachwirkung) (как при молекулярных процессах, рассмотренных в настоящей работе), тогда явления происходят пачкообразно. Это обстоятельство обусловливает увеличение θ_2 по сравнению с θ_1 [80].

Еще лучше, чем в примере искрового разряда, где явление протекает слишком регулярно и для случайности отстается слишком мало места, аналогия с нашей проблемой выступает в следующем примере, который непосредственно связан с нею и который, сверх того, сам по себе представляет известный интерес.

Представим себе, что внутри сосуда, наполненного идеальным газом, описана шаровая поверхность (радиусом a), и поставим перед собою вопрос: как долго в среднем пребывает молекула газа внутри этого шара? При более точной формулировке нам придется различать:

а) среднюю продолжительность пребывания T_1, т. е. среднюю величину промежутка времени, который пройдет от момента вступления молекулы в шар до момента ближайшего ее выхода, причем при выводе средней величины должны быть приняты в расчет все случаи вступления молекулы.

---

* Напрашивающееся, но по существу ошибочное заключение, будто должно иметь место соотношение $\theta_1 = 2\theta_2$, послужило основанием для возражения, с которым Кортвег выступил против клазиусовского исчисления средней длины пути (*Clausius*, Wärmetheorie, 3 Bd, стр. 208(. См. кроме того: *E. Marsden* und *T. Baratt*, «Proc. Phys. Soc.» 23, 367 (1911); «Phys. Z.» 12, 193 (1911); *L. Bortkiewicz*, Die radioaktiven Strahlungen, Springer, Berlin 1913.

b) вероятную продолжительность пребывания или время ожидаемого выхода (Austrittserwartungszeit) T_2 от положения молекулы в любой момент внутри шара до ближайшего ее выхода, причем все начальные положения во время пребывания ее внутри шара должны быть учтены с равными весами.

Величину T_1 очень легко определить, если на шаровую поверхность смотреть как на неподвижную стену, при этих условиях можно под T_1 понимать тот промежуток времени, котрый проходит в среднем между двумя последовательными ударами, производимыми определенной молекулой о стену. Так как все находящиеся внутри шара шара молекулы производят $4a^2\pi \frac{NC}{\sqrt{6\pi}}$ ударов [86], то, значит, каждая из них ударяет о стену $\frac{C}{a}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}$ раз в единицу времени, и, следовательно,

$$T_1 = \sqrt{\frac{2\pi}{3}}\,\frac{a}{C}. \tag{38}$$

Тот же результат можно получить путем прямого вычисления средней длины отрезков пути внутри шара, если предположить, что длина пути λ велика по сравнению с радиусом, принимая при этом в расчет закон распределения скоростей. Однако простые соображения показывают, что этот результат совершенно не может зависеть от средней длины пути и что, следовательно, приведенная выше формула имеет общее значение [93].

С другой стороны, величина промежутка времени, которое в среднем проходит до ближайшего выхода из шара каждой из заключенных в нем молекул, будет в высокой степени зависеть от величины свободного пробега λ. Соответствующий расчет основывается на нетребующем доказательства допущении, что все элементы объема внутри шара могут на протяжении времени одинаково часто служить исходными точками.

В самом деле, если средняя длина свободного пути очень велика, так что пройденные молекулами внутри шара пути можно считать прямолинейными, то средняя длина последних должна быть, во всяком случае, такого же порядка, как радиус a, а время T_2, равно как и T_1, должны быть одинакового порядка с $\frac{a}{C}$ *.

Однако, если свободный пробег частицы очень мал, то частицы выполняют некий вид брауновского движения, а именно: те из них, которые лежат глубже внутри шара, проделывают очень сложные относительно длинные зигзагообразные пути раньше, чем они дойдут до поверхности шара. Время, какое им в среднем для этого потре-

* Следует отметить, что в данном случае T_1 количественно отлично от T_2. Дело в том, что распределение вступлений и выходов не вполне подчиняется закону случайности. Это видно хотя бы из того, что за каждым вступлением частицы должен последовать выход ее в течение некоторого промежутка времени, величина которого не может превысить $2\,\frac{a}{C}$.

буется, может быть исчислено, как это было сделано в предыдущей главе, на основании обычной теории диффузии; для этого следует определить, каким образом будет диффундировать наружу вещество, которое вначале равномерно заполняло шар, если концентрация на поверхности последнего будет все время поддерживаться равной нулю.

С помощью известных методов можно установить, что распределение концентрации к моменту t определяется следующим образом [94]:

$$\varrho = \varrho_0 \frac{2a}{\pi r} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{k} e^{-\frac{Dk^2\pi^2 t}{a^2}} \sin \frac{k\pi r}{a}. \tag{39}$$

Отсюда следует, что средняя относительная плотность внутри шара, дающая нам вероятность, что молекула, находившаяся где-либо внутри, еще не перешла через поверхность шара, убывает по закону

$$\bar{\varrho} = \varrho \frac{6}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} e^{-\frac{Dk^2\pi^2 t}{a^2}}, \tag{40}$$

а отсюда определяется среднее необходимое для выхода время

$$T_2 = \frac{6a^2}{D\pi^2} \left[1 + \left(\frac{1}{2}\right)^4 + \left(\frac{1}{3}\right)^4 + \left(\frac{1}{3}\right)^4 + \ldots\right]. \tag{42}$$

Если вставить сюда значение коэфициента диффузии $D = \frac{C\lambda}{3}$ [95], то получается приближенное значение

$$T_2 = \frac{18a^2}{\pi^4 C\lambda},$$

которое превышает значение T_2 в $\frac{a}{\lambda}$ раз.

Совершенно такие же результаты получились бы для одной частицы эмульсии, находящейся в определенных местах внутри шара. Различие между T_1 и T_2 в настоящем примере, очевидно, обусловливается еще характерным «вероятностным последействием» (Wahrscheinlichkeitsnachwirkung); требуется относительно много времени, пока частица, проделывающая броуновское движение, достигнет поверхности шара; но после того как она его однажды пересекла, последующие повторные прохождения ее в течение короткого промежутка времени, снаружи внутрь и в обратном направлении, становятся весьма вероятными. При оценке продолжительности пребывания величина T_2 гораздо лучше отвечает нашему физическому чувству, так как мы инстинктивно склонны считать равноправными все первоначальные положения внутри шара. Для того чтобы понять смысл T_1, следует представить себе, что частица многократно доходит до поверхности шара и что мы берем среднее значение соответствующих промежутков времени, затрачиваемых на прохождение через шар. Последняя величина, конечно, потому гораздо меньше, чем T_2, что подобная частица должна относительно редко проникать в более глубокие слои.

Для величин θ_1 и θ_2 в нашем примере тоже существуют точные аналогии. Первая представляет собою среднее время возврата для вступления одной частицы, которое зависит от отношения объема шара к объему всего сосуда:

$$\theta_1 = T_1 \frac{4\pi a^3}{3v} . \tag{43}$$

Но, с другой стороны, вероятное время ожидания вступления частицы зависит также от формы сосуда: если последняя дана, его можно определить совершенно таким же образом, как T_2.

IV. КРИТЕРИИ НЕОБРАТИМОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ

Изложенные в предшествующих главах в точной форме понятия времени возврата молекулярного состояния представляют собою настоящий критерий пределов применимости закона энтропии. Представляется ли нам какой-либо (однопараметровый) процесс обратимым или необратимым — а ведь это центральный пункт вопроса — зависит не от характера процесса, а от первоначального его состояния и от продолжительности наблюдения, причем все сказанное можно выазить в форме простого правила: процесс представляется нам $\left\{\begin{matrix}\text{необратимым}\\ \text{обратимым}\end{matrix}\right\}$, когда рассматриваемому состоянию присуще $\left\{\begin{matrix}\text{продолжительное}\\ \text{краткое}\end{matrix}\right\}$ время возврата (или, соответственно, время ожидания, по сравнению с продолжительностью наблюдения).

Какое из двух определений времени возврата, преимущественно применявшихся нами, следует применять в отдельных случаях, это, очевидно, зависит от следующих обстоятельств.

Если наша система исходит из рассматриваемого состояния, как из начального, и мы ставим вопрос, можно ли ожидать его автоматического возвращения в течении времени, имеющегося в нашем распоряжении, то в данном случае решающим является среднее время возврата θ_1. Если же, наоборот, мы оставляем исходную точку неопределенной (в соотвествии с термодинамическим равновесием) и желаем знать, когда могло бы само собою наступить определенное состояние, хотя бы и термодинамически ненормальное, то на данный вопрос можно ответить, исходя из продолжительности вероятного времени ожидания θ_2

При этом, как общее правило, аналогично рассмотренным до сих пор случаям, должно иметь место положительное вероятностное последействие первоначального состояния, в силу чего величина θ_2 оказывается больше, чем θ_1, а зачастую даже величиною другого порядка [80].

С первого взгляда может показаться, будто последнее утверждение находится в противоречии с тем обстоятельством, что путем увеличения площади наблюдаемых слоев можно в наших формулах (26) и (34) произвольно увеличивать число ν, а вместе с тем и величину отношения T_2/T_2. Однако это противоречие устраняется, если принять во внимание, что наша формула для T'_2 * имеет силу лишь для таких

* Равно как и вообще формулы нашей названной выше работы (наст изд., стр. 244).

промежутков времени, величина которых не ниже определенного размера, так как примененная здесь теория диффузии не является вполне точной.

Ведь в результате диффузии через единицу площади никогда не может пройти количество вещества, превышающее общее число ударяющихся об нее частиц. Поэтому для соотношения (34) имеет силу условие

$$\frac{NC}{\sqrt{6\pi}} > N\sqrt{\frac{D}{t\pi}}.$$

Итак, исчисление на основе обычной теории диффузии допустимо лишь для таких промежутков времени, которые велики по сравнению с промежутком:

$$t = \frac{6D}{C^2},$$

а формула (34) применима лишь в тех случаях, когда густота частиц подчиняется условию:

$$\frac{v}{h} \ll \frac{C}{8D}.$$

Если же последняя заметно превышает этот предел, названная формула перестает быть действительной, и следует принять $T_2 = T_1$: последнее, впрочем, и само по себе ясно, так как в этом случае вся линия времени будет покрыта независимыми друг от друга и, стало быть, совершенно случайными флюктуациями различных молекул.

При опытах с эмульсиями, аналогичных сведберговским, не приходится, по причинам практического характера, иметь дела с подобными положениями, за исключением, впрочем, одного случая, который нам предстоит рассмотреть.

А именно, мы для примера применим наши нынешние методы еще к одной проблеме, которую мы провизорно уже решали в другом месте*: об обратимости диффузии кислорода и азота.

Представим себе, что в атмосферном воздухе нормальной плотности проведена шаровая поверхность радиуса a, и поставим перед собой следующий вопрос: по истечении какого времени можно ожидать такого самопроизвольного нарушения нормального состава воздуха, чтобы концентрация кислорода в шаре оказалась на 1% выше нормальной? По аналогии с формулами (26), (27) и (34) можно для шара легко вывести следующие формулы [96]:

$$T_1 = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{a}{(n+v)C}, \tag{44}$$

$$T_2 = \frac{a^2\pi}{18(n+v)^2 D}. \tag{45}$$

* Эта проблема неоднократно ставилась, в частности, Больцманом («Ann. d. Phys.» 60, 329, 1897), однако, кроме приведенной выше, никем не было сделано попытки дать количественное решение настоящей задачи.

Впрочем, вторая формула, по указанным выше причинам, на практике неприменима, а для времени возврата θ_1 получается, в результате приближенного разложения формулы (3), следующее выражение:

$$\theta_1 = \frac{a\pi}{C\sqrt{3\nu}} e^{\frac{\delta^2}{2}} \tag{46}$$

Поэтому, если принять, что число молекул в единице объема равно $3 \cdot 10^{19}$, и положить $C = 4{,}8 \cdot 10^4$ и $\delta = 0{,}01$, то для шара с радиусом 1 *см* время возврата θ_1 выразится числом:

$$10^{(10^{14})} \text{ сек.};$$

при радиусе $3 \cdot 10^{-5}$ *см* время возврата θ_1 составляет

$$10^6 \text{ сек.};$$

при радиусе $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ *см* время возврата θ_1 равно

$$1 \text{ сек.};$$

при радиусе $1 \cdot 10^{-5}$ *см* время возврата θ_1 равно

$$10^{-11} \text{ сек.};$$

Это колоссальное различие времен возврата рассматриваемого процесса частичного нарушения однородности смеси в достаточной мере выясняет нам, почему для видимых частей пространства диффузию O_2 и N_2 можно считать явлением совершенно необратимым, между тем как в ультрамикроскопических, частью также и микроскопических она представляет собою явление вполне обратимое *. Таким образом для подобных случаев может быть точно установлена область применения термодинамических методов.

Примерно такие же количественные результаты я получил в другой работе, где я исходил из других соображений, более гипотетического характера. В основном результат зависит от величины множителя в показателе, вследствие чего с известным грубым приближением можно сказать: второй основной закон применим к таким процессам диффузии, которые протекают в значительном отдалении от среднего колебания $\delta = \frac{1}{\sqrt{\nu}}$. И вообще сопоставление с величиной среднего колебания может быть полезно в качестве опорной точки, а именно в тех случаях, когда мы лишены возможности исчислить время возврата и время ожидания [97].

---

* Точнее было бы сказать «обращающееся», так как оно обращается само по себе; при этом время возврата зависит от неподдающихся контролю микропроцессов, а не от каких-либо произведенных нами бесконечно малых изменений внешнего макроскопического параметра. Этот индетерминистический момент является идеей, совершенно чуждой термодинамике.

О БРАУНОВСКОМ МОЛЕКУЛЯРНОМ ДВИЖЕНИИ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВНЕШНИХ СИЛ И О ЕГО СВЯЗИ С ОБОБЩЕННЫМ УРАВНЕНИЕМ ДИФФУЗИИ

(Из «*Annalen der Physik*, 1915, стр. 1103—1112)

В нижеследующем будет рассмотрен вопрос о некотором обобщении формул брауновского молекулярного движения, которого я уже и раньше касался в отдельных специальных случаях в связи с другими исследованиями *. Разработанная Эйнштейном, мною и Ланжевеном [110] теория брауновского движения относится к простейшему случаю, когда исходят из предположения, что частица находится только под влиянием беспорядочных молекулярных толчков со стороны окружающей среды и свободна от влияния каких-либо внешних сил; здесь же мы рассмотрим, как изменяются соответствующие законы в том случае, когда частицы находятся под влиянием заданных внешних сил.

Эта задача, прежде всего, представляет теоретический интерес, ибо здесь, как было упомянуто в вышеуказанном месте, можно математически точно проследить переход от стадии неупорядоченного брауновского движения к той области, к которой применимо понятие макроскопической физики о необратимости. С другой стороны, как будет показано ниже, эта задача открывает возможность для прямых экспериментальных наблюдений.

Представим себе собрание совершенно одинаковых частиц, находящихся под влиянием молекулярного движения и силы $f(x)$, которые в момент $t = 0$ все вышли из положения соответствующего абсциссе $x = x_0$. Пусть тогда $W(x_0, x, t)$ обозначает ту долю всего числа этих частиц, которые в момент t находятся в интервале $x \ldots x + dx$. Движение каждой отдельной частицы происходит совершенно случайно в том смысле, что оно не зависит от предыдущей ее истории **, а также от движений остальных частиц. Поэтому, если рассматривать распределение в момент t, как происшедшее из соответствующего распределения в какой-нибудь предшествующий момент времени, то можно получить следующее общее условие для функции $W(x_0, x, t)$:

$$W(x_0, x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x_0, a, \vartheta)\, W(a, x, t - \vartheta)\, da\,; \qquad (1)$$

---

* *M. v. Smobuchowski*, Bull. Acad. Cracovie», S. 418, 1913. См. здесь стр. 231 «Göttinger Vo träge über kinetische Theorie der Materie», S. 87, Leipzig, 1914.

** Вообще говоря, это верно лишь для таких промежутков времени, которые значительно превышают «среднюю продолжительность приблизительно прямолинейного движения» частицы; так как, однако, последние в действительности представляют собой чрезвычайно малые отрезки времени, указанное ограничение не имеет практического значения.

при этом интегрирование должно быть распространено на всю область x, где может происходить движение частиц.

С помощью этого интегрального уравнения я в своей прежней работе дал решение нашей задачи для случая упругой силы $f(x) = -ax$, исходя при этом из физически очевидного * соображения, что для достаточно коротких промежутков времени функция $W(x_0, x, \vartheta)$ должна свестись к обычной формуле брауновского движения

$$W(x_0, x, \vartheta)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D\vartheta}}\, e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4D\vartheta}}\, dx, \tag{2}$$

и что при дальнейшем приближении действие силы $f(x)$ может быть заменено введением в расчет постоянной силы, которая может рассматриваться как постоянная в окрестности точки x. Следовательно, если β обозначает подвижность частицы, то для соответственно коротких промежутков времени ϑ имеет силу формула

$$W(x_0, x, \vartheta)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D\vartheta}}\, e^{-\frac{[x-x_0-\beta\vartheta f(x)]^2}{4D\vartheta}}\, dx. \tag{3}$$

С помощью последней путем n-кратного повторного интегрирования (1) получается распределение для n последовательных промежутков времени, а отсюда путем перехода к пределу для исчезающе малого ϑ при постоянном $n\vartheta = t$ получается решение нашей задачи.

Однако в более сложных случаях этот прямой метод едва ли практически применим ввиду большого усложнения соответствующих интегралов. Поэтому интересно отметить, что ответ на эту задачу можно получить также путем решения дифференциального уравнения, что большей частью бывает связано с значительно меньшими трудностями.

В самом деле, на основании только что сказанного легко понять, что число частиц, проходящих через абсциссу x в соответственно короткий промежуток времени Δt, составляется из двух слагаемых, а именно: из потока диффузии и из вызванного действием силы f конвекционного потока частиц; следовательно, оно выражается так:

$$\left[-D\frac{\partial W}{\partial x} + \beta W f(x)\right]\Delta t.$$

Поэтому, если вычислить приходящееся на единицу времени накопление частиц на отрезке $x \ldots x + dx$, то мы получим дифференциальное уравнение [111]

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} - \beta\frac{\partial}{\partial x}[Wf(x)], \tag{4}$$

которое должно удовлетворяться значением функции распределения W. Это уравнение можно и макроскопически рассматривать как урав-

* Так как средние значения броуновских смещений уменьшаются пропорционально корню квадратному из времени ϑ, а смещения, вызванные действием внешних сил, пропорциональны ϑ.

нение диффузии для такого вещества, которое находится под влиянием внешней силы f; в самом деле, ведь процесс диффузии прямо получается из сложения (Superposition) брауновского движения отдельных частиц вещества.

Конечно, его можно рассматривать и как обобщенное уравнение теплопроводности, однако эту точку зрения можно просто и без осложнений провести лишь для случая $f(x) = \text{const}$, т. е. для случая распределения теплоты в несжимаемой жидкости, конвекционно текущей в направлении X, для других же видов f пришлось бы ввести в x переменную удельную теплоемкость или же отказаться от уравнения непрерывности.

Для ближайшего определения функции распределения W следует, конечно, еще дать его значение для начального состояния; поэтому, в соответствии с упомянутыми выше предпосылками, примем, что при $t = 0$ повсюду W равно нулю, за исключением непосредственного соседства точки x_0, и что одновременно $\int W dx = 1$. Это первоначальное уравнение определяет интеграл, соответствующий данному распределению источников (Quellen-Integral) дифференциального уравнения (4), а отсюда, путем сложения (Superposition) независимых друг от друга частичных процессов, получается общее решение для любого представленного функцией $F(x)$ первоначального распределения в следующем виде:

$$W(x, t) = \int F(x_0)\, W(x_0, x, t)\, dx_0 . \tag{5}$$

Надо думать, что такого вида решения обобщенного уравнения диффузии (4) были неоднократно исследованы, хотя мне лично не удалось найти подобных работ. Во всяком случае представляется интересным произвести интегрирование для нижеприведенных простых специальных случаев, имеющих теоретическое или практическое значение.

А. Простейший случай «статической» системы, когда частица находится под влиянием упругой силы $f(x) = -ax$, действующей в направлении первоначального положения, был мною разработан в указанном исследовании с помощью прямого метода, и для него было найдено решение:

$$W(x_0, x, t) = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi D\,(1 - e^{-2\gamma t})}}\; e^{-\frac{\gamma (x - x_0 e^{-\gamma t})^2}{2D(1 - e^{-2\gamma t})}}, \tag{6}$$

где для сокращения положено $\gamma = a\beta$.

Действительно, путем прямого расчета можно удостовериться, что эта функция удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \gamma x \frac{\partial W}{\partial x} + \gamma W . \tag{7}$$

Равным образом легко убедиться, что для коротких промежутков времени оно сводится к уравнению(3) или, соответственно, к урав-

нению (2). Таким образом мы видим, что тогдашнее наше решение правильно включается в нашу нынешнюю обобщенную теорию.

Что касается экспериментального осуществления настоящего случая, то уже тогда было отмечено, что угловые смещения зеркальца, укрепленного на крутильной нити, подчиняются этому вероятностному закону и что в данном случае не исключена возможность соответствующих измерений [30].

B. Случай постоянной силы, который, например, имеет место при брауновском движении частиц, удельный вес которых выше удельного веса окружающей среды, решается просто, если только не введено каких-либо пограничных условий на конечных расстояниях, так как в этом случае (3) при постоянной $f(x)$, очевидно, сохраняет силу для произвольно длинных промежутков времени. Задача, естественно, сводится просто к сложению диффузионного движения и падения под влиянием силы тяжести.

C. Вопрос осложняется, когда, например, вводится дополнительное условие, чтобы в положении $x = 0$ концентрация частиц постоянно была равна нулю: $W = 0$. Это условие могло бы быть осуществлено при опытах, поставленных аналогично бриллуэновским, при которых каждая частица, достигшая дна сосуда $x = 0$, прилипала бы к последнему.

В подобном случае, как я недавно показал *, имеет место соотношение:

$$W(x_0, x, t) = \frac{e^{-c\frac{x-x_0}{2D} - \frac{c^2 t}{4D}}}{2\sqrt{\pi D t}} \left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}} \right], \qquad (8)$$

где c обозначает нормальную скорость падения: $c = -\beta f$; путем приведения к системе координат, движущейся со скоростью c, оно сводится к решению, данному Шредингером. Последнее применяется на практике при расчетах в опытах Эренгафта-Милликена.

D. Допустим теперь, что в противоположность последнему случаю дно сосуда непроницаемо для приближающихся к нему частиц и отражает последние (как это имело место при опытах Перрена, Ильина, Вестгрен и других ** над распределением осажденных в поле тяжести эмульсий гуммигута и т. п.). Это условие, превращающее астатическую систему (B) в статическую и которое можно было бы назвать «случаем вырождения» (ausgearteter Fall) линейного дифференциального уравнения, сводится к следующему ***:

$$D\frac{\partial W}{\partial t} + cW = 0 \quad \text{для} \quad x = 0.$$

---

* *M. v. Smoluchowski*, «Physik. Zeitschr.» 16, S. 318, 1915; *E. Schrodinger*, указ. раб., стр. 289. См. также *Brillouin*, «Ann. chim. phys.», 27, 412, 1912, *M. v. Smoluchowski*, «Wien. Ber.» II, 124, 263, 1915.

** *J. Perrin*, Сводные обзоры: «Rapp. d. Congrès Solvay», стр. 179, Paris 1917; «Die Brownische Bewegung u. s. w.», «Kolloidchemische Beihefte», 1, стр. 221. 1910; ср. также: *Е. Ильин*, «Журн. Русск. физ.-хим. об-ва» 44, стр. 157, 1912, *A. Westgren*, «Z. f. phys. chem.» 83, S. 151, 1913; *J. Perrin*, Compt. rend. 158, 1168, 1914; *R. Costantin*, ук. раб. 158, 1171, 1341, 1914 [112].

*** Мы не вводим в расчет увеличения сопротивления поблизости от плоской стены, так как оно становится заметным лишь на расстояниях порядка диаметра частиц.

С помощью методов Фурье я нашел для него следующее решение:

$$W(x_0, x, t) =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}} \right] e^{-\frac{c(x-x_0)}{2D} - \frac{c^2 t}{4D}} + \frac{c}{D\sqrt{\pi}} e^{-\frac{cx}{D}} \int_{\frac{x+x_0-ct}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-z^2} dz. \quad (9)$$

Однако подобные специальные случаи комбинации диффузии с силой тяжести еще разрешаются очень легко в общем виде и на основе следующего предложения: интеграл, соответствующий некоторому распределению источников (Quellen-Integral) дифференциального уравнения

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + c\frac{\partial u}{\partial x}, \quad (10)$$

и соответствующий одному из пограничных для $x = 0$ условий:

$$\text{a) } u = 0, \quad \text{или} \quad \text{b) } \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad \text{или} \quad \text{c) } \frac{\partial u}{\partial x} + hu = 0,$$

выражается следующей формулой:

$$u = Ue^{-\frac{c}{2D}(x-x_0) - \frac{c^2 t}{4D}}. \quad (11)$$

Здесь U обозначает интеграл (Quellen-Integral) дифференциального уравнения, а U удовлетворяет предельным условиям:

$$\text{a) } U = 0 \text{ или } \text{b) } U - \frac{2D}{c}\frac{\partial U}{\partial x} = 0, \text{ или } \text{c) } \left(h - \frac{c}{2D}\right)U + \frac{\partial U}{\partial x} = 0$$

и уравнению

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}. \quad (12)$$

С помощью этой теоремы, которая может быть легко проверена путем подстановки в уравнение (a posteriori), подобного рода задачи могут быть сведены к достаточно знакомому решению обыкновенного уравнения теплопроводности, а после того как этим путем будет найден общий интеграл (10) решение, соответствующее любому первоначальному распределению, получается с помощью процесса сложения, предусмотренного формулой (5).

Ввиду того что только что разобранный случай, как было отмечено, играет выдающуюся роль на практике, уместно будет добавить к изложенному еще несколько соображений. Как показывает формула (9), распределение частиц, исходящих из x_0, по началу вполне тождественно с тем, каким оно было бы, если бы твердого дна сосуда вовсе не существовало, т. е. оно идентично (3) или, соответственно, (2); однако с течением времени влияние дна сосуда сказывается во все возрастающей степени, и в результате устанавливается стационарное распределение осадка:

$$W(x)\,dx = \frac{c}{D} e^{-\frac{cx}{D}} dx.$$

Последнее было в свое время теоретически предсказано Эйнштейном и мною, а затем подтвердилось очень точно на опыте в прекрасных работах Перрена и его учеников [112]. В самом деле, если в последнем выражении коэффициент диффузии

$$D = \frac{RT}{N}\beta$$

и скорость падения c заменить их значениями, то мы увидим, что коэфициент

$$\frac{c}{D} = \frac{4}{3}\frac{a^3\pi(\varrho - \varrho_0)gN}{RT},$$

что находится в полном соответствии с барометрической формулой, имеющей силу для данного случая. Последний результат, конечно, выражает окончательно установившееся состояние при любом первоначальном распределении.

В нашем случае теоретический интерес представляет постепенный переход трех стадий, которые характеризуются продолжительностью соответствующих промежутков времени, а именно: с преобладающим типом броуновского движения, падение под влиянием силы тяжести и распределение осадка; до сих пор все эти стадии всегда исследовались каждая в отдельности.

Уравнение (9) и, соответственно, обобщение его в духе (5), применимо, сверх того, и в ряде других случаев, встречающихся часто на практике; так, например, укажем на осаждение химического осадка, на процесс фильтрования, на протекание смеси жидкостей или газов сквозь полупроницаемую перегородку, на распределение примеси постороннего вещества в тех местах, где происходит кристаллизация, конденсация или испарение и т. п. Сюда же относится и разработанный недавно Ги * по методу последовательного приближения вопрос о скорости, с какой устанавливается в атмосфере аэростатическое равновесие между азотом и кислородом [113].

В заключение отметим еще, что в формуле (9) нельзя полагать $c = 0$. Однако для этого случая, представляющего процесс обыкновенной диффузии при наличии непроницаемого дна, можно, при помощи известного метода зеркального отражения, получить решение**.

$$W(x_0, x, t) = \frac{2}{2\sqrt{\pi D t}}\left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}}\right] [113]. \qquad (14)$$

Возвращаясь к общему уравнению (4), отметим следующее:

Для бесконечно длинных промежутков времени, при которых устанавливается стационарное состояние, из уравнения (4) вытекает, в силу отношения $\frac{\partial W}{\partial t} = 0$, следующая формула [114]:

$$W = Ae^{\frac{\beta}{D}\int f(x)\,dx} = Ae^{-\frac{u}{RT}}. \qquad (15)$$

---

* *L. Gouy*, Compt. rend. 158, p. 664, 1914.

** *M. v. Smoluchowski*, «Bull. Acad. Cracovie», S. 418, 1913 (см. здесь стр. 232).

Последняя находится в согласии с известным законом распределения статистической механики, который выражает частоту какого-либо значения параметра в виде функции работы U, затрачиваемой при смещении из нормального положения.

Если (4) умножить на x или на x^2 и проинтегрировать по всей области x, получаются следующие соотношения для средних значений этих величин [115]:

$$\frac{\partial \overline{(x)}}{\partial t} = \beta \overline{f}, \tag{16}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \overline{(x - x_0)^2} = 2D + 2\beta \overline{[(x_0 - x) f]}. \tag{17}$$

Второе уравнение показывает отличие настоящего общего случая от известной формулы, имеющей силу для астатического броуновского движения

$$\overline{(x - x_0)^2} = 2Dt,$$

причем добавочный член имеет форму того выражения, которое в теории газов известно под именем вириала *.

Само собой разумеется, при коротких промежутках времени влияние последнего исчезает, так что в этом предельном случае, как было уже отмечено, мы возвращаемся к обыкновенной формуле.

Уравнение (16) можно было бы противопоставить тому соотношению, которое дается обычной динамикой для движения частицы в том случае, когда броуновское движение в расчет не принимается, а учитывается лишь действие силы $f(x)$ и сопротивление, вызванное трением:

$$\frac{dx}{dt} = \beta f(x). \tag{18}$$

Так как последнее выражение соответствует макроскопически-термодинамическому взгляду на трение, как на необратимый процесс, формулу (18) можно было бы тоже коротко назвать термодинамической формулой движения. Таким образом, в силу формулы (16), последняя, в случае упругой силы $f(x) = -ax$, как уже было своевременно указано, полностью совпадает с изменениями во времени среднего смещения частиц.

Следует, однако, помнить, что последнее имеет место лишь в специальных случаях, так как $f(\overline{x})$ и $f(\overline{x})$ тождественны лишь при том условии, когда f представляет собою линейную функцию, но отнюдь не во всех случаях вообще.

Действительно, например, в случае, представленном уравнением (9), можно легко убедиться, что среднее расстояние частицы от дна сосуда остается все время постоянным, между тем как из обычной динамики, совершенно не учитывающей молекулярного давления окру-

* На это обстоятельство я обратил внимание под влиянием беседы с проф. Франком, посвятившим обстоятельную работу вопросу о связи между вириалом и броуновским движением [116].

жающей среды, следовало бы, что частица опускается с постоянной скоростью на дно сосуда и остается там.

Равным образом легко показать, что хотя движение по формуле (18) в случае (А) является наиболее вероятным из всех возможных движений согласных формуле (6), однако соответствие термодинамических и вероятнейших процессов далеко не всегда имеет место и, в особенности, в случае (9) [117].

Все сказанное до сих пор относилось к вопросу о скорости, с какой наступают изменения в системе, исходящей из определенного заданного первоначального состояния. В то же время последний пример хорошо иллюстрирует еще и чрезвычайно рельефный контраст, существующий между термодинамическим и молекулярным представлением о характере установившегося к концу процесса окончательного состояния. Конечно, для индивидуальной системы вообще не существует конечного состояния в смысле закона энтропии или теоремы H [118], поскольку эта система может произвольно далеко отойти от состояния, характеризуемого максимумом энтропии S_m. Таким образом речь может итти лишь о том, даст ли эта теорема правильное значение наиболее вероятного или же среднего окончательного состояния системы. Это — понятия, которые в большинстве случаев легко смешивают.

В данном случае наш пример показывает, что правильно именно первое предположение, а не второе. Ведь и согласно (9) наиболее вероятное окончательное положение частицы в поле силы тяжести представляется наиболее низко лежащей точкой $x = 0$, но, с другой стороны, среднее расстояние частицы от дна остается конечным и равно $\lim x = \frac{D}{c}$. Если бы собрание подобных частиц двинулось от дна сосуда $x_0 = 0$ как от первоначального положения, то они произвели бы работу против силы тяжести за счет тепловой энергии, и их средняя энтропия, вопреки второму основному закону, понизилась бы до предельного значения $\bar{S} = S_0 - \frac{H}{N}$.

Таким образом в настоящем примере недочеты классического «термодинамического» воззрения выступают еще более наглядно, чем в ранее исследованном случае (А) [97].

ПРИМЕЧАНИЯ ПРОФ. Р. ФЮРТА[1]

(составленные для издания оствальдовских классиков).

[4] Этот закон статистической механики, известный под названием «закона равномерного распределения» (Gleichverteilungsgesetz), положен Эйнштейном в основание его работы по теории броуновского движения. Из этого закона Эйнштейн выводит, что при диффузии мелких шариков в жидкости они производят осмотическое давление на полунепроницаемую перегородку, равное осмотическому давлению раствора с таким же количеством молекул в единице объема, какое имеется здесь количество шариков. Равным образом при выводе Ланжевена (см. здесь стр. 237) и выводе Франка [2], основанном на законе вириала, прямо используется закон равномерного распределения.

[9] Тесная связь, существующая между броуновским движением и диффузией, положена Эйнштейном в основание его первой работы о броуновском движении; она же была многократно использована Смолуховским в его позднейших работах, большая часть которых помещена в настоящем (немецком) издании. Дальнейшую литературу по этому вопросу можно найти в сводном обзоре Р. Фюрта [3].

[13]. Подробнее об этой формуле, имеющей столь широкое применение в теории броуновского движения, а также о пределах ее применимости см. Ostwalds Klassiker der ex. Wissenschaften № 199, стр. 58 и сл., прим. 10.

[14] Что различие обоих результатов (полученных Эйнштейном и Смолуховским) является следствием применения упрощающих допущений, видно из того, что несколько более точное исчисление, произведенное Снетлаге [4] на основе максвелловского закона распределения скоростей, изменяет множитель $^{27}/_{64}$ в $^{2}/_{3}$, т. е. дает, следовательно, хорошее приближение к формуле Эйнштейна. В более поздних своих работах сам Смолуховский постоянно пользуется формулой Эйнштейна.

[20] И этот вопрос был впервые точно разработан Смолуховским в его последней большой работе [5] и тоже получил хорошее экспериментальное подтверждение. Подробнее об этом см. в сводной работе Р. Фюрта [6].

[21] *A. Einstein*, Ostwalds Klassiker, № 199; *M. v. Smoluchowski*, Ostwalds Klassiker, № 207; *P. Langevin*, Comptes Rendus, 146, 530, 1908; *G. de Haas Lorentz*, Die Brownsche Bewegung und verwandte Erscheinungen, Braunschweig, 1913.

[22] *A. Einstein*, Ostwalds Klassiker, № 199, стр. 13 и сл.

[23] По поводу численных коэфициентов см. прим. 14. По поводу литературы см. Ostwalds Klassiker, № 199, *A. Einstein*. Arbeiten uber die Theorie der Brownschen Bewegung, стр. 63 и сл., прим. 13, и стр. 67 и сл., прим. 17.

[24] В настоящее время причину этого явления усматривают в том, что при соприкосновении твердого тела с жидкостью на поверхности соприкосновения образуется двойной электрический слой, величина которого и знак зависят от природы соприкасающихся веществ; возможно, что здесь играют роль, в смысле так называемого закона заряжения Коэна (Ladungsgesetz von Coehn), диэлектрические постоянные веществ, а равно род и количество ионов электролита, содержащихся в жидкости. Следовательно, если знак заряда частицы тот же, что у стенки сосуда, происходит взаимное отталкивание частицы и стенки; если же стенка или

---

[1] Здесь даны лишь те примечания, которые связаны с содержанием переведенных работ Смолуховского. Нумерация сохранена та же, что в немецком оригинале.

[2] *Ph. Frank*, «Ann. d. Phys.» *52*, 323, 1917.

[3] *R. Fürth*, Jahrb. d. Rad. u. Elektr.» *16*, 319, 1920.

[4] *A. Snethlage*, «Versl. Kon. Ak. v. Wet.» *24*, 1539, 1919.

[5] *M. v. Smoluchowski*, «Zeitschr. f. phys. Chemie» *92*, 129, 1917.

[6] *R. Fürth*, «Jahrb. d. Rad. u. Elektr.» *16*, 349, 1920.

частица или обе они незаряжены, либо если они имеют противоположные заряды, то частицы крепко прилипают к стене. Вообще говоря, этого эффекта можно добиться прибавлением к коллоиду кислоты.

Указанное обстоятельство играет роль также и в коагуляции, т. е. во взаимном прилипании частиц (см. также прим. 20).

[25] Согласно определению при введении переменных

$$\xi = \frac{x - x_0}{2\sqrt{Dt}}, \quad \xi' = \frac{x + x_0}{2\sqrt{Dt}}$$

получается:

$$\overline{(x - x_0)} = \int_0^\infty (x - x_0)\, W(x)\, dx =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left\{ 2Dt \int_{-\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-\xi^2} d(\xi^2) + 2Dt \int_{\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-\xi'^2} d(\xi'^2) - 4x_0 \sqrt{Dt} \int_{-\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi \right\} =$$

$$= 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}\, e^{-c^2} - \frac{2x_0}{\sqrt{\pi}} \int_c^\infty e^{-x^2} dx;$$

точно так же

$$\overline{(x - x_0)^2} = \int_0^\infty (x - x_0)^2\, W(x_0)\, dx =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left\{ 8\,(Dt)^{\frac{3}{2}} \int_{-\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi + 8\,(Dt)^{\frac{3}{2}} \int_{\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} \xi'^2 e^{-\xi'^2} d\xi' - \right.$$

$$\left. - 4x_0 2Dt \int_{-\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-\xi^2} d(\xi^2) - 8x_0^2 \sqrt{Dt} \int_{-\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi \right\} =$$

$$= 8\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}\, x_0 e^{-c^2} + \frac{4}{\sqrt{\pi}} (Dt - x_0^2) \int_0^c e^{-\xi^2} d\xi;$$

$$\lim_{t \to \infty} \overline{(x - x_0)^2} = \lim \left[8\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \cdot x_0 + 2\,(Dt - x_0^2) \right] = 2Dt.$$

[26] Формулу (5) можно вывести очень просто, если представить себе, что частица сначала отражается от левой стены (на расстоянии a), затем ее зеркальное изображение отражается от правой стены (на расстоянии b), затем опять от левой стены и т. д.; точно так же поступают, начиная с правой стены. И, наконец, складывают броуновское движение всех этих фиктивных точек изображения с движением первоначальной точки, подобно тому как это было сделано в случае единственного зеркального изображения в § 2.

Для интегрирования вводят во всех показательных функциях, вместо отрицательных показателей, новые переменные, а затем все последние обозначают одной и той же буквой x.

$$\int_{-a}^{+b} W(z)dz =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}\left\{2Dt\int_{\frac{-a}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{+b}{2\sqrt{Dt}}} e^{-x^2}dx + 2\sqrt{Dt}\sum_{n=1}^{\infty}\left[\int_{\frac{-a+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{b+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}}} e^{-x^2}dx - \int_{\frac{a+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{-b+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}}} e^{-x^2}dx + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \int_{\frac{-a-2b+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{-b+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}}} e^{-x^2}dx - \int_{\frac{-a+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{-2a-b+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}}} e^{-x^2}dx\right]\right\}.$$

Ясно, что при подходящем расположении пределов эти интегралы дважды сплошь заполняют область от нуля до бесконечности и в результате дают следующее окончательное значение:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty} e^{-x^2}dx = 1.$$

[27]. При больших значениях n все члены в показателях становятся исчезающе малыми по сравнению с членами, содержащими n, так что при замене сумм интегралами получается:

$$W(z) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}\int_0^{\infty} e^{-\frac{n^2(a+b)^2}{Dt}}dn = \frac{1}{a+b}.$$

Среднее смещение равно:

$$\bar{z} = \int_{-a}^{+b} z\,W(z)\,dz = \int_{-a}^{+b}\frac{z\,dz}{a+b} = \frac{b-a}{2}.$$

Далее:

$$\bar{z}^2 = \int_{-a}^{+b}\frac{z^2dz}{a+b} = \frac{1}{3}\,\frac{a^3+b^3}{a+b}.$$

[28] Однако это имеет место лишь в том случае, когда закон сопротивления выражается линейной функцией. Если бы это было не так, броуновское движение и падение под влиянием тяжести не накладывались бы просто друг на друга, так что получилась бы зависимость значения D от средней скорости падения. Однако из опытов Фюрта [1] следует, что подобного систематического влияния не существует.

[29] Если вместо переменной z ввести величину $z' = z + \gamma Pt$, то формула (7) переходит в формулу (1). Поэтому для этого случая среднее квадратичное $\overline{z'^2}$ смещения получает то же значение, какое в предыдущем случае имело $\overline{z^2}$, т. е. $2Dt$. Или

$$\overline{z'^2} = \overline{z^2} + \bar{z}\cdot 2\gamma Pt + (\gamma Pt)^2 = 2Dt.$$

[1] *R. Fürth*, «Ann. d. Phys.» *60*, 77, 1919.

Так как, далее,

$$\bar{z}' = \bar{z} + \gamma P t = 0,$$

то получаем, путем подстановки z из нижнего уравнения, $z^2 = 2Dt = (\gamma P t)^2$. Проверка этой формулы была произведена Нордлундом [1] и Эттенрейхом [2]. Первый исследовал капельки ртути, взвешенные в воде, с помощью кардиоидного ультрамикроскопа, причем аппарат периодически, через малые промежутки времени, освещался кратковременными (1/50 сек.) искрами света. Регистрация наблюдений производилась на фотографической пластинке, которая с помощью часового механизма передвигалась горизонтально, пока частица падала вниз.

Второй из них тоже исследовал шарики ртути, однако здесь регистрация была поставлена таким образом: с помощью чертежного аппарата Аббе через равные промежутки времени, отмечаемые ударами метронома, прокалывали иглой координатную бумагу в местах, соответствующих положениям падающей частицы.

Оба наблюдателя констатировали хорошее соответствие с формулой (8). Однако у Эттенрейха, метод которого давал возможность одновременно измерять горизонтальные и вертикальные смещения, обнаружилось заметное различие величины D в горизонтальном и вертикальном направлениях, причем всегда имело место неравенство D гор. $> D$ верт. По этому поводу Франк [3] отметил, что подобное влияние могло бы в действительности существовать, так как по закону равномерного распределения на каждую степень свободы должно приходиться равное количество энергии; в данном случае это означает распределение между зигзагообразным брауновским движением и падением под влиянием тяжести, так что на долю одного первого должно приходиться меньше энергии, т. е., другими словами, меньшее D. Однако здесь, ввиду крайней медленности движения под влиянием тяжести, это обстоятельство ни в коем случае не может иметь значения.

В последнее время Фюрт показал [4], что это влияние является только кажущимся; виною тому чисто расчетные условия, вызванные ограниченностью статистического материала, примененного для вычислений (см. также прим. 81).

[30] Нижний конец достаточно тонкой вертикально подвешенной упругой кварцевой нити тоже должен был бы выполнять такие движения, которые поддавались бы наблюдению с помощью микроскопа. Подобного рода наблюдения были в последнее время произведены Зееманом (см. также Ostwalds Klassiker № 199, стр. 65, прим. 15).

[31]
$$W(x_1, x_0) = \frac{1}{4\pi D\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{[a^2(2-2\beta\tau+\beta^2\tau^2) - 2a(x+x_0)(1-\beta\tau) + x^2 + x_0^2(1-\beta\tau)^2]}{4D\tau}} da =$$

$$= \frac{1}{4\pi D\tau} e^{-\frac{\left[x^2 + x_0^2(1-\beta\tau)^2 - \frac{(x+x_0)^2(1-\beta\tau)^2}{2-2\beta\tau+\beta^2\tau^2}\right]}{4D\tau}} \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\left\{a\sqrt{2-2\beta\tau+\beta^2\tau^2} - \frac{(x+x_0)(1-\beta\tau)^2}{\sqrt{2-2\beta\tau+\beta^2\tau^2}}\right\}^2}{4D\tau}} da.$$

Если в отрицательные показатели ввести новые переменные интеграции, то мы получим:

$$W(x, x_0)\tau = \left(\frac{1}{2\pi\sqrt{D\tau}\cdot\sqrt{1+(1-\beta\tau)^2}} e^{-[\,]} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx\right) =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}\cdot\sqrt{1+(1-\beta\tau)^2}} e^{-[\,]},$$

откуда непосредственно получается выражение, приведенное в тексте.

---

[1] *I. Nordlund*, «Zeitschr f. phys. Chemie» *87*, 20, 1914.

[2] *A. Ettenreich*, «Wiener Ber.» (2a), 121.

[3] *Ph. Frank*, «Ann. d. Phys.» *52*, 323, 1917.

[4] *R. Furth*, «Ann. d. Phys.» *59*, 409, 1919, «Phys. Zeitschrift» *22*, 625, 1921.

[32] В силу соотношения $\lim_{\tau=0}(1-\beta\tau)^{n}=e^{-\beta\tau}$ коэфициент при степени e получает следующее значение:

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}}\,\frac{1}{\sqrt{\dfrac{(1-\beta\tau)^{2n}-1}{(1-\beta\tau)^{2}-1}}}=\sqrt{\frac{\beta}{2\pi D(1-e^{-2\beta t})}},$$

а показатель e приводится к виду:

$$\frac{[x-x_0e^{-\beta t}]^2}{\dfrac{4D\tau(1-e^{-2\beta t})}{2\beta\tau}}.$$

[33] Если в показателе формулы (10) ввести переменную ξ, то для $\bar{x}$ получается:

$$\bar{x}=\int_{-\infty}^{+\infty}xW(x,x_0)\,dx=$$

$$=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\xi e^{-\xi^2}\,d\xi\sqrt{\frac{2D(1-e^{-2\beta t})}{\beta}}+\frac{1}{\sqrt{\pi}}x_0e^{-\beta t}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\xi^2}\,d\xi.$$

Первый интеграл равен нулю, а второй равен $\sqrt{\pi}$, следовательно:

$$\bar{x}=x_0e^{-\beta t};$$

аналогично получается

$$\bar{x^2}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\,\frac{2D(1-e^{-2\beta t})}{\beta}\int_{-\infty}^{+\infty}\xi^2e^{-\xi^2}\,d\xi+$$

$$+\frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{2D(1-e^{-2\beta t})}{\beta}}x_0e^{-\beta t}\int_{-\infty}^{+\infty}\xi e^{-\xi^2}\,d\xi+\frac{1}{\sqrt{\pi}}x_0^2e^{-2\beta t}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\xi^2}\,d\xi=$$

$$=\frac{D}{\beta}[1-e^{-2\beta t}]+x_0^2e^{-2\beta t}.$$

[34] Формула (15) известна в статистической механике под названием теоремы e^{-hx} Больцмана; она представляет вероятность, что один из параметров рассматриваемой системы, независимо от всех прочих, находится в определенных, бесконечно ограниченных пределах, причем сама система находится в статистическом равновесии с другой, имеющей бесконечно большое содержание энергии.

Более подробно по этому вопросу можно найти в Ostwalds Klassiker № 199, стр. 64, прим. 14, а также у *R. Fürth*, Schwankungserscheinungen in der Physik, Sammlung Viewig № 48, Braunschweig, 1920.

[35] Как отмечает сам Смолуховский, слабым местом этой аргументации является исчезновение члена $\sum\int xX\,dt$, что также имеет место и у Ланжевена. В самом деле, нельзя считать абсолютно бесспорным, что x и X совершенно независимы друг от друга, так как вследствие инерции частиц (хотя бы и очень малой) сила молекулярных толчков не равна во всех направлениях, или, другими словами, что состояния движения в последовательно взятые моменты времени не вполне независимы друг от друга.

Эту «связь» (Koppelung) частиц можно лучше обойти, если положить в основание другое диференциальное уравнение, которое было применено для этого

вывода Г. Лоренцем (прим. 21). Этот вопрос был более подробно разобран Л. Орнштейном, действительно получившим формулу, отличную от эйнштейновской, в которую она переходит при достаточно больших t (ср. также Ostwalds Klassiker № 199, стр. 60, прим. 8, а равно здесь, прим. 59).

[36] При обычно встречающихся на практике размерах броуновских частиц r лежит между 10^5 и 10^{11}.

[37] Утверждение, что распределение положений собрания одинаковых частиц дается той же формулой, которая показывает изменение положения отдельной частицы во времени, представляет собою специальный случай столь часто применяемой в статистической механике взаимной замены временной совокупности значений для одной частицы в любой данный момент и совокупности всего комплекса частиц. О законности подобной замены см. Ostwalds Klassiker № 199, стр. 61 и сл., прим. 10.

[38] Мы вводим в качестве новой переменной величину

$$y = \frac{\sqrt{\beta}\,(x - x_0 e^{-\beta \Delta t})}{\sqrt{2D(1 - e^{-2\beta \Delta t})}}$$

и полагаем $y = z$ для $x = x_0$. Тогда (21) преобразуется так:

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{z} e^{-y^2} dy = \frac{5}{\sqrt{\pi}} \int_{z}^{\infty} e^{-y^2} dy$$

или

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{z} e^{-y^2} dy = \frac{2}{3}$$

и

$$z = \frac{x_0}{\xi} \frac{1 - e^{-\beta \Delta t}}{\sqrt{2(1 - e^{-2\beta \Delta t})}}.$$

Определив отсюда Δt, получаем приведенное для него в тексте выражение.

[39] Согласно формуле (14), вероятность или относительное время пребывания (Verweilzeit) в пределах $x_0 \ldots x_0 + dx$ при стационарном состоянии дается выражением

$$\sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}}\, e^{-\frac{\beta x_0^2}{2D}} \Delta x.$$

Это же выражение должно быть равно отношению промежутка времени Δt, в течение которого система находится в этом состоянии, ко всему времени T или же, что можно допустить с достаточной точностью, к тому времени, которое проходит между двумя следующими друг за другом состояниями x, т. е. ко времени возврата (Wiederkehrzeit). Итак, оно равно $\frac{\Delta t}{T}$.

Но, согласно (11),

$$\Delta x = x_0 \beta \Delta t.$$

Из этих двух уравнений можно вывести:

$$T = \sqrt{\frac{2\pi D}{\beta}}\, \frac{e^{\frac{\beta x_0^2}{2D}}}{\beta x_0} = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta}}\, \frac{\xi_0}{x_0}\, e^{\frac{1}{2}\frac{x_0^2}{\xi^2}}.$$

В более поздней своей работе (см. здесь стр. 261) Смолуховский развил понятие времени возврата (Wiederkehrzeit) и создал из него точный критерий обратимости или необратимости молекулярных систем.

[40]. Согласно изложенному выше, можно (24) представить и в следующем виде:

$$W(x)\,W(x_0,\ x)\,dx\,dx_0.$$

Если это выражение проинтегрировать по x от $-\infty$ до $+\infty$, то получается

$$W(x)\,dx\int_{-\infty}^{+\infty} W(x_0,\ x)\,dx_0 = W(x)\,dx\int_{-\infty}^{+\infty} W(x,\ x_0)\,dx.$$

Однако, в силу определения вероятности, последний интеграл этой формулы равен единице, и в результате, как это и требовалось, выявляется стационарное распределение $W(x)dx$.

[41] И эта проблема была позднее теоретически разрешена Смолуховским (см. здесь стр. 285). Экспериментальная проверка была произведена Фюртом [1]

[42] Эта проблема разрешается очень просто с помощью теоремы $e^{-h\gamma}$ (см. прим. 34).

О литературе по вопросу об отступлениях от средней плотности в идеальных газах см примечание в тексте на стр. 246, а также след. примечание. О распределении частиц эмульсии в поле силы тяжести ср. *A. Einstein*, Ostwalds Klass. № 199 стр. 19 и Смолуховский, наст. изд. стр. 285.

[43] Полное изложение этой проблемы, а также подробные литературные указания читатель найдет у *R. Furth*, Schwankungserscheinungen in der Physik, Sammlung Viewig, № 48, Braunschweig, 1920, а также Jahrb. d. Rad. u. Elektr., 16, 319, 1920.

[44] Безупречный и сжатый вывод формул (1) до (4) можно найти у Р. Фюрта [2], который, сверх того, иллюстрирует эти формулы простыми статистическими примерами.

[45] Явление критической опалесценции заключается в помутнении газа вблизи критического состояния и связанном с ним боковом рассеянии коротковолнового света. Теория опалесценции газов при критическом состоянии и в смесях жидкостей вблизи критических точек смешения была разработана Смолуховским, Эйнштейном и Цернике и прекрасно подтвердилась на опытах, выполненных Кеезомом и Каммерлин-Оннесом, Фюртом и Цернике. Литературу вопроса и подробное описание см. *Fürth*, Schwankungserscheinungen in der Physik [3].

[46] Как позднее было указано Вестгрен, использованные здесь измерения Сведберга обладают одним принципиальным недостатком, вызванным тем обстоятельством, что щелевой ультрамикроскоп недостаточно оптически остро выделял наблюдаемый элемент объема. Этим объясняется указанное в тексте отклонение у сильно концентрированных коллоидов, которого, следовательно, в действительности не было. Но, с другой стороны, отклонения действительно имеют место в опытах Перрена и Костантэна, где сильно концентрированные эмульсии гуммигута дают реальные отступления от закона Бойля-Шарля; причиной последних являются силы отталкивания (вероятно электрического происхождения) (прим. 24).

Тот же недостаток присущ, вероятно, опытам Лоренца и Эйтеля [4] с частицами дыма в газах. В последних опытах Вестгрен было устроено механическое отграничение элемента объема в очень тонкой микроскопической камере с помощью узкой прямолинейной или круглой диафрагмы в окулярном микроскопе кардиоидного ультрамикроскопа; эти опыты дают уже полное соответствие наблюдений с теорией, вплоть до наибольших концентраций, возможных у гидрозолей золота.

---

[1] *R. Fürth*, «Ann. d. Phys.» *53*, 177, 1917.

[2] *R. Furth*, Schwankungsersch. in der Physik, Sammlung Viewig, № 48 Braunschweig, 1920, стр. 11 до 22.

[3] *R. Fürth*, там же, стр. 58 до 64.

[4] *Lorenz* und *Eitel*, «Zeitschr. f. anorg. Chemie» *87*, 357, 1914.

Нижеследующая таблица, заимствованная из работы Вестгрен [1], дает возможность сделать необходимое сопоставление.

n	Наблюденная	Вычисленная	δ^2	$1/v$	$(\overline{\delta})$	$\frac{2v^k e^{-v}}{k!}$
0	383	380	0,743	0,700	0,696	0,689
1	568	542				
2	357	384				
3	355	184				
4	67	66				
5	28	19				
6	5	5				
7	2	2				

[47] Вероятность, что в момент нуль частица находится между x и $x + dx$ а по истечении времени t она уйдет налево из интервала $0 \ldots h$, равна произведению вероятностей:

$$\frac{dx}{h} \text{ и } \int_x^\infty W(\xi)\, d\xi,$$

т. е. она равна:

$$\frac{1}{2h\sqrt{\pi Dt}}\, dx \cdot \int_x^\infty e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}}\, d\xi.$$

Следовательно, аналогичная вероятность для любых начальных положений равна сумме всех подобных выражений для каждого отдельного положения x между 0 и h; эту сумму надо взять в двойном размере, так как вероятность отклонения в обе стороны, очевидно, вдвое больше вероятности отклонения в одну только левую сторону.

[48] В дальнейшем Смолуховский очень часто пользуется этим приемом, а именно — привлечением макроскопической теории диффузии к решению проблем брауновского движения (см. помещенные здесь работы Смолуховского и относящиеся к ним примечания, а равно прим. 9).

Вопрос о законности этого приема возникает и отпадает вместе с вопросом о законности взаимной замены временной и пространственной совокупности и, далее, пространственной совокупности и фактической совокупности в данном пространстве, состоящей из многих однородных частиц. По поводу первой замены см. прим. 37. Последняя же законна во всех тех случаях, когда частицы двигаются совершенно независимо друг от друга, т. е., значит, лишь при очень слабой концентрации частиц; а именно последняя предпосылка и положена в основание обычной теории диффузии.

Приведенное здесь решение получено путем определения интеграла, обусловленного источником (Quellenintegral) дифференциального уравнения диффузии [2]:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\, \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

---

[1] *A. Östgren*, «Zeitschr. f. anorg. Chemie» *93*, 231, 1915, *95*, 39, 1916.

[2] См., например, *B. Riemann-Weber*, Die partiellen Differentialgleichungen der theor. Physik, II, § 91 и сл.; далее, *A. Einstein*, Ostwalds Klassiker, № 199, стр. 13 и прим. 9, стр. 61.

[49]. Для случая, когда боковая поверхность ограничена круговым цилиндром радиуса ϱ, Смолуховский нашел фактор диффузии P равным

$$P = e^{-2a}\{I_0(2a) + I_1(2a)\},$$

где $I_n(t)$ представляют собою цилиндрические функции мнимого аргумента

$$I_n(t) = i^{-n} I_n(it)$$

и

$$a = \frac{\varrho^2}{4Dt}.$$

[50] Если в выражениях (18) ввести, вместо m, в качестве переменных суммирования $m - k = m'$ и, соответственно, $m + k = m'$ и затем, вместо k, переменные $n - k - m' = i$ и, соответственно, $n + k - m' = i$, и если, затем, соединить члены, соответствующие равным значениям переменных,—можно убедиться, что вторая сумма представляет собою как раз продолжение первой, в результате чего получается выражение (19). Следующее за этим суммирование является простым применением биномиального закона. Выражение (20) получается в результате выполнения на левой стороне операции, указанной справа. Формула (21) получается из бесконечного ряда для функции e^a и, наконец, $\overline{\Delta_n^2}$ получается в результате выполнения суммирования:

$$\overline{\Delta_n^2} = e^{-\nu P}\left\{ n(n-1)P^2 \sum \frac{(\nu P)^m}{m!} - 2nP \sum \frac{(\nu P)^m}{(m-1)!} + \right.$$
$$\left. + nP \sum \frac{(\nu P)^m}{m!} + \sum \frac{m(\nu P)^m}{(m-1)!} \right\} =$$
$$= P^2\{n(n-1) - 2n\nu + \nu^2\} + P(n+\nu).$$

У Л. Орштейна [1] можно найти значительно более простой вывод этих формул.

[51] Формулу (23) можно проще всего получить, если принять во внимание, что $\overline{\Delta^2}$ есть среднее значение $\overline{\Delta_n^2}$, составленных для всех возможных значений n, следовательно, согласно формуле (22), оно равно:

$$\overline{\Delta^2} = P^2[\overline{(n-\nu)^2} - \bar{n}] + \overline{(n+\nu)}P,$$

но на основании (3) $\overline{(n-\nu)^2} = \nu$ и $\bar{n} = \nu$; поэтому первый член отпадает и остается

$$\overline{\Delta^2} = 2\nu P.$$

[52] Это обобщение было позднее сделано Орштейном [2], исходившим из предположения, что частицы проявляют силы взаимодействия. Как выяснилось, в этом случае в формуле (23) появляется еще добавочный член, представляющий собой интеграл по определенным «функциям зависимости» (Abhängigkeitsfunktionen).

[53] Поступая так же, как при выводе (19) (прим. 50), получают для $\overline{\Delta_n}$ точно такое же, как и там, выражение, но только с отрицательным знаком впереди и вместо $(n - m - i)^2$ здесь фигурирует $(n - m - i)$.

Суммирование по i проводится с помощью следующей формулы, аналогичной (20):

$$\sum \binom{n}{n-i} (n - m - i) P^{n-1} (1-P)^i = \left\{ \frac{d}{dx}\left[\frac{(xP + (1-P)^n)}{x^m} \right] \right\}_{x=0} = nP - m,$$

после чего суммирование по m с принятием в расчет (21) тотчас же приводит к выражению (27).

---

[1] *L. Orstein*, «Versl. Kon. Akad. van Wet.,» *25*, 1324, 1917.
[2] *L. Orstein*, там же, стр. 1326.

[54] Так как для предельного случая $P = 0$ все члены выражения (18) отпадают, за исключением члена $m = 0$ и, соответственно, $m = k$.

[55] Если при непрерывном переменном k заменить факториалы интерполирующей Г-функцией, то из (33) получается

$$\lim \frac{\nu^k (n-k)!}{n!} = \lim_{k=0} \frac{\nu^k \Gamma(n-k)}{\Gamma(n)} = 1.$$

[56] См. здесь стр. 263.

[57] Понятие «вероятностного последействия», впервые введенное в настоящей работе Смолуховским и в дальнейшем им часто применяемое, представляет собою элемент, чуждый прежней статистике, так как это понятие очень близко подходит к причинности события, от которой статистика с полным основанием отвлекается. Поэтому многие смотрят на оперирование с вероятностным последействием лишь как на подсобное средство и не признают за ним равноправной роли наряду с другими понятиями теории вероятности и статистики. Однако Фюрт [1], при рассмотрении кажущихся противоречий между статистико-индетерминистической точкой зрения и причинно-детерминистической, показал, что статистику можно очень строго обосновать причинным образом и что при такой точке зрения вероятностное последействие получает столь же обоснованную позицию, как и сама «вероятность» и аналогичные ей понятия.

[58] Теоретические результаты, выведенные в предыдущей главе, могут быть проверены еще лучше, чем на измерениях Сведберга, на упоминавшихся уже ранее рядах чисел, полученных из наблюдений Вестгрен (прим. 46).

В следующей таблице первый столбец дает ширину щели h, второй — величину коэфициента диффузии, вычисленного на основе (8), третий — значение промежутков времени между двумя наблюдениями, причем сначала используются все наблюдения, затем — каждое второе, каждое третье и т. д. Четвертый столбец содержит среднее значение ν числа частиц, а пятый — наблюденные значения $\overline{\Delta^2}$. Отсюда, с помощью формулы (23), получается P (набл.), а P (выч.) определяется с помощью (10) по значениям D, h, t.

Как видно из данных последнего столбца, совпадение не оставляет желать лучшего.

$h\ 10^4$	$D\ 10^8$	t	ν	$\overline{\Delta^2}$	P (набл.)	P (выч.)	$\frac{P\text{ (набл.)}}{P\text{ (выч.)}}$
6,56	3,95	1,39	1,428	1,068	0,374	0,394	0,95
		2,78		1,452	0,513	0,517	0,99
		4,17		1,699	0,600	0,587	1,02
		5,56		1,859	0,656	0,634	1,03
		9,73		2,125	0,744	0,713	1,04
		13,90		2,265	0,693	0,760	1,04

Вместо помещенных в тексте на стр. 259 табл. I и II, мы получаем из материала Вестгрен следующую таблицу, построенную совершенно так же, как табл. II. Соответствие здесь получается полное.

Смолуховский пользуется в своих работах исключительно «вероятностью выступления» (Austrittswahrscheinlichkeit). Бухвальд [2], кроме последней, вычислил еще ряд других величин, связанных с броуновским движением в коллоидных растворах, и получил хорошее экспериментальное подтверждение их в соответствующим образом поставленных наблюдениях.

---

[1] *R. Fürth*, «Phys. Zeitschr.», *21*, 582, 1920.

[2] *E. Buchwald*, «Ann. d. Physik», *66*, 1, 1921; «Phys. Zeitschr.» *22*, 497, 1921.

	0	1	2	3	4	5	6	7
0	210	126	35	7	0	1	—	—
	221	119	32	6	1	—	—	—
1	131	281	117	29	1	1	—	—
	119	262	122	31	5	1	—	—
2	27	138	108	63	16	3	—	—
	32	122	149	63	15	3	—	—
3	10	20	76	38	24	6	0	—
	6	31	63	56	22	5	1	—
4	2	2	14	22	13	11	3	—
	1	5	15	22	15	6	2	—
5	—	0	2	10	10	1	3	2
	—	1	3	5	6	3	1	—

Р. Фюрт [1] показал, что выведенные Смолуховским формулы имеют гораздо более общее значение, чем то, какое им было приписано в настоящей работе, и с наилучшими результатами применил эту теорию к статистическим примерам, взятым из общественной жизни.

[59] См. также значительно более простую и точную разработку этой проблемы в случае диффузии у Франка [2].

[70] О применении теории диффузии ср. прим. 9 и 48.

Поставленная здесь проблема аналогична проблеме теплопроводности в одном направлении, когда в начале в конечной области температура оставалась постоянной, а при $x = 0$ на всем протяжении времени непрерывно поддерживалась температура $t = 0$ [3].

[71] Бургер поставил рассмотренную здесь задачу несколько шире, исходя из предположения, что только определенная часть частиц, ударяющихся о стену, прилипает к последней; при этом он нашел, что если принять эту часть равной, примерно, $1{,}5 \cdot 10^{-7}$, то можно получить совпадения теории с опытами Бриллуэна. Но соответствует ли упомянутое число действительности, это может быть установлено только на основании особых опытов, которые, однако, до сих пор никем не были поставлены.

[72] Лошмидтовское возражение, связанное с обращением, заключается в том, что каждый чисто механический процесс обязательно строго обратим. Следовательно, если я имею молекулярную систему и в некоторый заданный момент времени изменю скорость всех молекул на прямо противоположную, то процесс в системе должен в точности развиваться в обратном направлении и, следовательно, если, скажем, энтропия раньше возросла, она теперь должна уменьшиться.

Закон Пуанкаре о повторении гласит, что молекулярная система должна, спустя конечное и поддающееся определению время, обязательно снова вернуться в наперед заданную область вблизи первоначального состояния, причем это «время возврата» тем больше, чем меньше избранная область, однако при конечном размере области оно тоже всегда остается конечным.

[73] Наст. изд., стр. 245, формула (1).

[74]

$$W(n)\,P_n(+k) = \frac{e^{-\nu p}\,n}{n!}\; e^{-\nu P} \sum_{n\ 0}^{n=\ m} \binom{m}{n} (1-P)^{n-m} P^n\, \frac{(\nu P)^{k+m}}{(k+m)!},$$

[1] *R. Furth*, «Phys. Zeitschr.» *19*, 421, 1918; *20*, 21, 1919.

[2] *Ph. Frank*. «Phys. Zeitschr.» *19*, 516, 1918.

[3] Ср. *Riemann-Weber*, II, стр. 94 и след. (уравн. 3).

далее

$$И'(n+k)\,P_{n+k}(-k) =$$

$$= \frac{e^{-\nu_0 n+k}}{(n+k)!}\, e^{+\nu P} \sum_{m=k}^{m=n+k} \binom{n+k}{m} (1-P)^{n+k-m} P^m \frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!};$$

если здесь вместо m ввести переменную $m-k=m'$, то отсюда следует.

$$\frac{e^{-\nu_0 n}}{n!}\, e^{-\nu P} \sum_{m'=0}^{m'=n} \frac{n!}{m'!\,(n-m')!} (1-P)^{n-m'} P^{m'} \frac{(\nu P)^{m'+k}}{(m'+k)!};$$

это выражение, очевидно, равно первому.

[75] *Zermelo*, «Wied. Ann.» 57, 485, 1896.

[76] Больцман вычислил, сколько времени потребовалось бы для того, чтобы все молекулы, заключающиеся в 1 $см^3$ воздуха при нормальном давлении, вернулись к первоначальным своим положениям с возможным отклонением от них в 10^{-7} $см$ в каждом направлении. Он получил число, состоящее из многих триллионов знаков.

[77] Ср. *R. Fürth*, Schwankungsersheinungen in der Physik.

[78] См. наст. изд., прим. [39].

[79] Согласно формуле (5).

[80] И в данном случае предпочтительнее привлечь для проверки теории материал наблюдения Вестгрен (прим. 46), на основе которого Фюрт [1] получил следующие значения T_1 и θ_1 как выч., так и набл.

Из таблицы видно, что и здесь получается очень хорошая согласованность теории с наблюденными величинами.

n	T_1 (набл.)	T_2 (набл.)	T_1 (выч.)	θ_1 (набл.)	θ_2 (набл.)	θ_1 (выч.)
0	2,20	2,76	2,41	6,98	9,00	7,63
1	1,98	2,08	1,93	3,53	4,31	3,71
2	1,43	1,47	1,63	4,95	8,40	5,90
3	1,29	1,35	1,43	9,62	—	10,88
4	1,22	1,23	1,30	24,6	—	29,9
5	1,08	1,04	1,21	52,0	—	99,6

Сверх того, приведенная таблица показывает, что значения величин T_1 и T_2, а равно θ_1 и θ_2 совпадают [2]. Легко понять, что подобное совпадение обязательно будет иметь место в тех случаях, когда исчезает «вероятностное последействие» (Wahrscheinlichkeitsnachwirkung); но оно должно иметь место и в тех случаях, когда, хотя бы и при наличии подобного последействия, наблюдение производится не индивидуально над отдельными частицами, а лишь периодически подсчитывается общее число частиц (как в опытах Вестгрен), при условии, однако, что движения частиц совершенно независимы друг от друга, — а в достаточно разреженных коллоидах это условие выполняется в полной мере. Последнее явление не имеет, однако, ничего общего с «последействием», оно представляет собою так называемое «явление образования сгустков» (Schwarmbil-

[1] *R. Fürth*, Schwankungserscheinungen in der Physik, стр. 46.

[2] При больших значениях θ это явление, вследствие ограниченности ряда наблюдений, систематически извращается и величины θ_2 получают повышенные значения

dungserscheinung), которое бывает всегда связано с нарушением закона Бойля-Гей-Люссака, как это имело место при опытах Костантэна (ср. прим. 46).

И эти формулы были проверены Фюртом [1] на общем статистическом материале (прим. 58).

[81] О появлении систематических ошибок при ограниченном ряде наблюдений ср. исследование Фюрта [1] по этому вопросу, а также замечание в работе Бухвальда [2].

[82] Теоретическое исследование по вопросу о том, в каких случаях можно в совершенно общей форме применить к статистическому ряду формулы Смолуховского, а также некоторые соображения касательно выражений $W(n, n)$, $W(n, n, n)$ и т. п., обязаны своим происхождением Л. Орнштейну и Г. Бургеру [3].

[83] Так как для этого предельного случая $P \ll 1$, в формуле (1) отпадают все члены вплоть до члена $m = 0$, в силу чего

$$\lim P_n(0) = \lim e^{-\nu P}(1-P)^n = \lim (1-\nu P\dots)(1-nP\dots) =$$
$$= \lim \{1-(n+\nu)P+\dots\}.$$

Далее, так как $t \ll 1$, $\beta \gg 1$, и, согласно формуле (2), получается:

$$P \backsim \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} = \frac{2}{h}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}},$$

а отсюда, в силу (17),

$$\lim_{\tau = 0} T = 0.$$

[84] Ср. *A. Einstein*, Ostw. Klassiker, № 199, стр. 24 и сл.; о пределах действительности формулы для $\overline{\Delta^2}$ и по поводу относящегося сюда замечания см. стр. 70 (нем. изд.).

[85] Согласно максвелловскому закону распределения скоростей, вероятность, что молекула имеет, по отношению к твердой системе координат, скорость c и полярные углы φ и ψ, заключенные в бесконечно тесных границах, равна

$$\frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}} a^3} e^{-\frac{c^2}{a^2}} c^2 dc \sin\varphi \, d\varphi \, d\psi.$$

Из этих молекул, очевидно, достигнут единицы площади стены, — если мы представим себе полярную ось направленной перпендикулярно к стене, — только те молекулы, которые содержатся в косом цилиндре над отрезком площади с отрезком c в качестве оси. Но объем этого цилиндра равен $c\cos\varphi$, а так как в единице объема газа находится N молекул, то искомое число ударов в 1 сек. составляет

$$\frac{N}{\pi^{\frac{3}{2}} a^3} \int_0^\infty \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{c^2}{a^2}} c^2 \sin\varphi\cos\varphi \, dc \, d\varphi \, d\psi,$$

что, после выполнения простого интегрирования, дает $\frac{Na}{2\sqrt{\pi}}$.

---

[1] *R. Fürth*, «Physik. Zeitschr» *22*, 625, 1921.

[2] *E. Buchwald*, «Ann. d. Phys.» *66*, 8 и сл., 1921.

[3] *Orustein* и *Burgen*, «Versl. Kon. Akad. v. Weten.» *27*, 1196, 1919.

А так как α связано с $C = \sqrt{\overline{c^2}}$ соотношением

$$C = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \alpha,$$

то получается окончательное выражение для числа ударов:

$$\frac{NC}{\sqrt{6\pi}}.$$

[86] Пусть наблюдаемое пространство представляет собою призму с площадью основания f и высотою h, тогда его объем равен hf, а первоначально содержавшееся в нем число частиц равно hfN. Так как, в силу незначительности h, в расчет следует принимать лишь прохождение частиц через площади обоих оснований, то для числа частиц, выступающих в 1 сек. (последнее равно числу ударов в обе площади основания) получается следующее выражение:

$$\frac{NC}{\sqrt{6\pi}} \cdot 2f.$$

За время t проходит в t раз больше, что по отношению к первоначальному числу частиц составляет следующую часть:

$$\frac{2Ct}{h\sqrt{6\pi}};$$

конечно, это выражение применимо лишь тогда, когда время настолько мало, что в течение его до стены доходят лишь те частицы, которые в момент 0 находились в данном пространстве. Но в тексте как раз речь идет о предельном случае $\lim t = 0$.

[87] Формулы для продолжительности и времени возврата при непрерывном наблюдении до сих пор никем еще не были проверены на опыте, так как непрерывное наблюдение при такого рода явлениях флюктуации должно быть, несомненно, связано с большими трудностями.

Но, с другой стороны, можно указать аналогичные случаи, где непрерывное наблюдение продолжительности и времени возврата осуществимо и даже фактически было осуществлено. Так, например, можно указать на индивидуальное исследование броуновской частицы путем наблюдения продолжительности ее пребывания или «времени ожидания ее выхода» (Austrittserwartungszeit) и т. п. из соответственно ограниченной области коллоида, как это сделал Бухвальд [1], причем он имел возможность констатировать хорошее соответствие с теорией.

Схожие результаты получаются при исследовании высоты положений отдельной частицы над отражающим дном как функции времени и выводимых отсюда времени возврата определенных высот; к этому случаю теория колебаний Смолуховского формально применима, и здесь она поддается проверке, по крайней мере качественной [2].

[88] Данные Фюртом [3] формулы для вероятности определенной продолжительности или же времени возврата (см. прим. 82) легко могут быть перенесены и на случай непрерывного наблюдения, при котором они получают вид:

$$\varphi_n(t)\,dt = \frac{1}{T(n)}\, e^{-\frac{t}{T}}\, dt, \quad \psi_n(t)\,dt = \frac{1}{\theta(n)}\, e^{-\frac{t}{\theta}}\, dt,$$

где T и θ опять-таки обозначают среднюю продолжительность и время возврата. Область применения этих формул далеко не ограничивается только одним случаем, приведенным Смолуховским на стр. 279.

---

[1] *E. Buchwald*, «Ann. d. Physik.» *66*, 1, 1921.
[2] *R. Fürth*, «Ann. d. Phys.» *53*, 177, 1917.
[3] *R. Fürth*, Schwankungserscheinungen in der Physik, стр. 33 и сл.

В таком виде эти уравнения могут быть непосредственно применимы к теории радиоактивных флюктуаций, где как раз метод непрерывного наблюдения может быть осуществлен и где он себя прекрасно оправдал. Подробнее об этом и литературные указания см. *R. Fürth*, Schwankungserscheinungen in der Physik, стр. 87 и сл.

Р. Фюрт указал еще и пример из общей статистики [1], где имеет место непрерывное наблюдение и где может быть непосредственно проверена формула для θ. Тем же автором была разработана теория явлений флюктуаций на ряде значений времен возврата.

[89] См. Riemann-Weber, II, стр. 112 и сл. О более широком применении этих формул к теории брауновского явления см. у Фюрта [2].

[90] Об этом приеме и его применении к теории брауновского движения см. наст. изд. стр. 231 и прим. 26.

[91] Приемом, аналогичным изложенному на стр. 70 (нем. изд.), определяют из (31) количество выделившегося вещества в следующем виде:

$$\int_0^t D \left\{ \left.\frac{\partial u}{\partial x}\right|_{x=0} - \left.\frac{\partial u}{\partial x}\right|_{x=l} \right\} dt;$$

при проведении этого расчета тотчас же выясняется, что в виду незначительности величины $\frac{4Dt}{h^2}$ все члены, вплоть до первого, исчезают.

[92] Путем подстановки из (24) получается

$$\overline{\Delta^2} = \frac{4\nu}{h}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}.$$

Так как здесь определяется именно то значение t, при котором среднее изменение числа частиц равно $+1$ или -1 и, следовательно, $\Delta^2 = 1$, то

$$z = \frac{\pi h^2}{16\nu^2 D}.$$

[93] Е. Бухвальд вычислил значение T_1 для случая, легко проверяемого на опыте, и получил хорошее соответствие с данными опыта.

[94] По поводу решения этой проблемы диффузии следует указать на работу Бухвальда [3]; последний дал точное решение настоящей задачи не только для шара, но и для случая щелевой и цилиндрической области и результаты сравнил с данными опыта, проведенного путем наблюдения с помощью ультрамикроскопа промежутков времени T_2 у отдельных коллоидных частиц.

[95] См. нем. изд. стр. 22.

[96] При выводе формулы (44) следует сначала вычислить P для случая шара, поступая аналогично предыдущему случаю (см. прим. 86):

$$P = \frac{NC}{\sqrt{6\pi}} = \frac{4\pi a^2 t}{\frac{4\pi}{3} a^3 N} = \sqrt{\frac{3}{2\pi}}\,\frac{Ct}{a},$$

а отсюда, в силу формул (17) и (24),

$$T_1 = \sqrt{\frac{2\pi}{3}}\,\frac{a}{n+\nu}\,\frac{1}{c}.$$

---

[1] *R. Fürth*, «Schwank. in d. Phys.», стр. 36 и сл.

[2] *R. Fürth*, «Ann. d. Phys.» *53*, 177, 1917.

[3] *E. Buchwald*, «Ann d. Phys.» *66*, 1, 1921; «Physik. Zeitschr.» *22*, 497, 1921.

В соответствии с принятыми нами предпосылками формулу (3) можно привести к следующему виду [1]

$$W(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\nu}}\, e^{-\frac{\nu}{2}\delta^2},$$

где

$$\delta = \frac{n-\nu}{\nu}$$

Так как это значение $W(n) \ll 1$, то в силу формулы (18) получается:

$$\theta_1 = T_1 \frac{1 - W(n)}{W(n)}.$$

Если приближенно принять

$$n + \nu = 2\nu,$$

то

$$\theta_1 = \frac{a\pi}{c\sqrt{8\nu}}\, e^{\frac{\nu}{2}\delta^2}.$$

[97] Настоящее, данное Смолуховским, истолкование второго основного закона термодинамики окончательно сводит на-нет закон «тепловой смерти» Клаузиуса, согласно которому, в результате непрерывного роста энтропии во вселенной, в конце концов должно наступить абсолютное равновесие. С точки зрения Смолуховского, здесь речь может итти самое большее о том, что «мир» находится в состоянии статистического равновесия, которое, однако, непрерывно сопровождается колебаниями и притом колебаниями любого размаха; последним, правда, присуще столь громадное время возврата, что мы не можем составить себе о нем какого-либо представления.

Тот факт, что второй основной закон находит столь широкое применение в области нашего опыта, следует приписать тому обстоятельству, что мы случайно находимся как раз в очень «ненормальной» фазе, в силу чего, по концепции Смолуховского, у нас создается впечатление полной необратимости. Однако последнее присуще именно только нам, людям, в соответствии со «случайно» свойственными нам большими размерами по сравнению с миром молекул. Если бы мы имели размеры порядка бактерий, мы бы никогда не пришли ко второму основному закону (конечно, на это можно с полным основанием возразить, что столь малые существа, которые составлены из молекул, едва ли могли бы обладать умственными способностями, необходимыми для формулировки подобного закона).

Если бы кто-нибудь возразил указанием на крайнюю невероятность того, чтобы мы как раз находились в столь ненормальном состоянии, то это возражение оказалось бы совершенно несостоятельным, так как ведь и сам наблюдающий экспериментатор входит в состав этой невероятности и потому он имеет возможность констатировать факт этой невероятности лишь в том случае, если он сам существует.

[110] См. *A. Einstein*, Ostw. Klass. № 199; *M. Смолуховский*; собр работ, помещ. в Ostw. Klassiker, № 207; *P. Langevin*, C. R. 146, 530, 1908, краткое изложение его методов см. здесь стр. 237.

[111] Уравнение (4), одинаково обобщенное для трехмерного случая, получается следующим образом.

Вектор общей скорости потока частиц складывается из потока в результате диффузии, который по известному закону диффузии выражается через

$$-D\,\mathrm{grad}\,W,$$

---

[1] *R. Fürth*, Schwankungserscheinungen in der Physik, стр. 20—22

и из потока под влиянием силы $\mathfrak{R}$

$$\beta W \mathfrak{R};$$

следовательно, он равен

$$(-D \operatorname{grad} W + \beta W \mathfrak{R}).$$

Очевидно расходимость (Divergenz) этого вектора в любом месте равна уменьшению густоты частиц со временем $-\frac{\partial W}{\partial t}$, и, следовательно,

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \Delta W - \beta div\,(W \mathfrak{R}),$$

что для случая одной только координаты дает уравнение (4).

[112] См. также *R. Fürth*, «Jahrb. d. Rad. и Elektr.» 16, 319, 1920, а также Ostwalds Klassiker, № 199, *A. Einsteins*, «Arbeiten über die Theorie der Brownschen Bewegung», стр. 20, прим. 17.

В противоположность указанным в тексте авторам Фюрт [1] проверил закон вероятности (9) не на собрании однородных частиц в «пространственной совокупности» (Raumgesamtheit), а на «временной совокупности» (Zeitgesamtheit) одной единственной частицы, движущейся по-«брауновски» в жидкости возле стенки. При этом он получил хорошее соответствие с теорией и определил отсюда для числа Лошмидта, в лучшем соответствии с другими измерениями, число $64 \cdot 10^{22}$.

[113] Аналогичные решения уравнения диффузии при других предельных условиях даны также Фюртом, Франком, Бухвальдом [2] и др.

[114] (15) получается из общего уравнения диффузии в силу $\frac{\partial W}{\partial t} = 0$ путем двукратного интегрирования по x следующим образом:

$$D \frac{\partial W}{\partial x} = \beta W \cdot f(x).$$

В силу условия, что при исчезающе малых силах и скорость потока должна равняться нулю, и, далее,

$$\lg W = \frac{\beta}{D} \int f(x)\,dx + \text{const}$$

$$W = A e^{\frac{\beta}{D} \int f(x)\,dx} = A e^{\frac{N}{H\theta} \int f(x)\,dx},$$

что, после введения потенциальной энергии

$$u = -N \int f(x)\,dx,$$

переходит в (15).

В таком виде этот закон снова представляет собою специальный случай больцмановской e^{-hx} теоремы в толковании Эйнштейна.

[115] $$x \frac{\partial W}{\partial t} = Dx \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} - \beta x \frac{\partial}{\partial x} [W f(x)]$$

или, после интегрирования в области x от x_1 до x_2,

$$[\beta x W f(x)]_{x_1}^{x_2} - \beta \int_{x_1}^{x_2} W f(x)\,dx - \left[Dx \frac{\partial W}{\partial x}\right]_{x_1}^{x_2} + D \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial W}{\partial x}\,dx + \frac{\partial}{\partial t} \int_{x_1}^{x_2} W \cdot x\,dx = 0.$$

---

[1] *R. Fürth*, «Ann. d. Phys.» *53*, 177, 1917.

[2] *R. Fürth*, «Ann. d. Phys.» *53*, 177, 1917; *Ph. Frank*, «Phys. Zeitschr.» *19*, 516, 1918; *E. Buchwald*, «Ann. d. Phys.» *66*, 1, 1921.

Если принять, что на границах области как W, так и $\frac{\partial W}{\partial x}$ исчезают, то отсюда получается

$$-\beta\bar{f}+\frac{\partial(\bar{x})}{\partial t}=0.$$

Аналогично при умножении на x^2:

$$[\beta x^2 W\cdot f(x)]_{x_1}^{x_2}-2\beta\int_{x_1}^{x_2}Wf(x)\cdot x\,dx-\left[Dx^2\frac{\partial W}{\partial x}\right]_{x_1}^{x_2}+$$

$$+2D\int_{x_1}^{x_2}\frac{\partial W}{\partial x}x\,dx+\frac{\partial}{\partial t}\int_{x_1}^{x_2}W\cdot x^2\,dx=0,$$

и потому

$$-2\beta|\overline{(x-x_0)f}|-2D+\frac{\partial}{\partial t}\overline{(x-x_0)^2}=0.$$

[116] *Ph. Frank*, «Ann d. Phys.» 52, 323, 1917. См. также прим. 29.

[117] Когда мы желаем определить, какое движение является наиболее вероятным в случае (6), нам достаточно просто поставить вопрос о максимуме W при заданном x_0, и мы получим ответ, продифференцировав, например, W по x и приравняв нулю полученное выражение. Соответствующее соотношение между x и t имеет вид

$$x=x_0e^{-\gamma t},$$

а так как $\gamma=a\beta$,

$$\frac{dx}{dt}=-a\beta x=\beta f(x),$$

т. е. равно (18), как это и указано в тексте.

С другой стороны, в случае (9) ясно, что хотя при очень больших значениях x_0 максимум вероятности относится к движению:

$$x-x_0=ct,$$

однако при малых значениях x_0 его место занимает иное, более сложное, движение.

[118] Теорема H Больцмана устанавливает, что для молекулярной системы существует определенная функция, составляемая из параметров этой системы, которая при любом изменении системы уменьшается, но никогда не возрастает. В основном эту функцию следует отождествить с (отрицательно взятой) термодинамической энтропией.

Однако теорему H в такой строгой формулировке ни в коем случае нельзя признать правильной: можно просто сказать, что при большом значении H уменьшение ее в ближайшее мгновение времени становится очень вероятно, так что так называемая «кривая H» представляет собою кривую, обладающую тем замечательным свойством, что она «в любом месте имеет максимум».

О действительном смысле этого закона, который, естественно, тоже не имеет абсолютной силы, и о пояснении его на упомянутом Смолуховским примере отдельной брауновской частицы, находящейся над отражающей поверхностью, сравни экспериментальное исследование Фюрта [1] (см также прим 112).

ПРИМЕЧАНИЯ А. К. ТИМИРЯЗЕВА

Мариан Смолуховский.

Мариан Смолуховский родился 28 мая 1872 г. в Фордербрюле близ Вены. Его отец был придворным австрийским чиновником. Курс физико-математического факультета был пройден Смолуховским в промежуток от 1890 по 1894 г. в Вене. Его учителями по физике были Стефан и Экснер. Весьма любопытно, что Смолуховский, ставший в последние годы своей жизни продолжателем Больцмана, лично не был знаком с Больцманом, хотя жили они оба в Вене. После окончания университетского курса он работал в Париже у Липмана по вопросам излучения в 1895—1896 гг., у Кельвина в 1896—1897 гг. в Глазго по вопросам, связанным с радиоактивными процессами, и наконец в 1897 г. у Варбурга в Берлине, где была им начата работа по температурному скачку. В 1898 г. Смолуховский вступил в число приват-доцентов венского университета, а через год он получил кафедру теоретической физики в Львове (Лемберг), где он пробыл до 1913 г. В 1913 г. он перешел на кафедру экспериментальной физики в Краков. Умер в Кракове 25 сентября 1917 г., во время эпидемии дезинтерии; Краков тогда был крепостным районом.

Работы М. Смолуховского относятся, главным образом, к области кинетической теории материи, причем приведенные в настоящем сборнике блестящие исследования, посвященные теории необратимых процессов, раскрывают истинный смысл второго принципа термодинамики и в корне подрывают теорию так называемой «тепловой смерти вселенной». Кроме этих классических работ, Смолуховским были выполнены замечательные работы по опалесценции при критическом состоянии, по теории коагуляции коллоидов, им было также изучено с экспериментальной и теоретической стороны явление температурного скачка в разреженных газах, и, кроме того, еще был дан ряд менее значительных работ.

---

[1]. В этой формуле H — газовая постоянная, θ — абсолютная температура и N — число Авогадро.

[2]. В литературе отступления от средних значений в области молекулярной физики часто обозначаются термином «флюктуации».

[3]. Выводы см., например, *Тимирязев*, «Кинетическая теория материи», стр. 64, 307.

[4]. Статья, на которую здесь ссылается Смолуховский, не вошла в настоящее издание; для дальнейшего изложения это не имеет значения, так как Смолуховский избирает другой путь решения задачи.

[5]. Эта формула выведена в предыдущей статье, которая в настоящее издание не вошла. Приведенную в тексте формулу можно получить следующим образом. Если в данном слое количество частиц равно N, то число частиц A, вышедших из слоя в одну сторону за время t, будет выражаться следующим образом: $A = \frac{N}{2}\sqrt{2Dt}$; если внести сюда вместо среднего квадратичного среднее арифметическое, то надо умножить полученное выражение на $\sqrt{\frac{2}{\pi}}$, тогда мы получаем $A = N\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$.

Этот результат надо умножить на 2, чтобы получить количество частиц, выходящих из слоя в обе стороны.

[6]. Это решение:

$$N = N_0 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2}\,dy$$

представляет собой известный в теории диффузии и теплопроводности результат.

Редакция *В. М. Юновича.* Оформление *О. Н. Персиянинова*
Корректура *И. П. Загрядского.*

Сдано в производство 3 апреля 1933 г. Подписано к печати 17 марта 1934 г
Формат 62×94. Бум. листов 9¾. Печатн. знаков в 1 бум. листе 89944. Авторских листов 21¾.
Заказ № 2410. Тираж 5000 экз. ГТТИ № 43. Уполномоченный Главлита № В—77286.

4-я тип. ОНТИ НКТП СССР „Красный Печатник" Ленинград. Международный, 75а.