МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра физики

Реферат по дисциплине «История физики»

***Развитие представлений о природе теплоты***

  ***Выполнила***

 студентка группы Ф-41д

 Базюра Е.А.

 ***Проверил***

 Леонтович А.Л.

***Севастополь***

***2006***

План

I. Введение

II. Основная часть

1. Изобретение термометра.

2. Опыты Румфорда и Дэви, Блэка. Идеи Рихмана.

3. Опыты Дюлонга и Пти.

4. Исследования Фурье.

5. Работы Сади Карно.

6. Исследования расшире­ния тел при нагревании.

7. Вклад Джоуля в развитие представлений о теплоте.

8. Работы Клаузиуса и Томсона. Второе начало термодинамики.

9.Дальнейшее развитие теплофизики и атомистики.

III. Заключение

Список литературы

**Введение**

Тепловыми явлениями ученые и философы начали интересовать­ся еще в древности. Однако ниче­го кроме самых общих предполо­жений об этих явлениях, носив­ших обычно самый фантастиче­ский характер, ни в древности, ни в средние века высказано не было. По-настоящему учение о тепловых явлениях начало развиваться только в XVIII в. По-настоящему учение о тепловых явлениях начало развиваться только в XVIII в. после изобрете­ния первого теплоизмерительного прибора - термометра.

Широко поддерживаемой среди физиков того времени была **теория теплорода.**

Румфорд сделал крупный шаг вперед, предположив, что теплота — это некое свойство самого вещества, а не что-то добавляемое к нему, он высказал предположение, что теплота это движение. Дэви был смелее Румфорда и высказал предположение, что теплота — это «своеоб­разное, вероятно, колебательное движение мельчайших частиц тел».,

Закон Дюлонга и Пти, согласно которому теплоемкость СV всех твердых тел при достаточно высокой температуре есть величина постоянная, не зависящая от температуры и составляющая около 3R25 Дж/( моль К) - *значение Дюлога-Пти*, был выведен в 1818г.

В начале XIX в. была создана теория теплопроводности французским ученым Жаном Батистом Фурье (1768—1830). Итогом его исследований явилась монография *«Ана­литическая теория теплоты»,* вышедшая в свет в 1822г. Что же касается взглядов Фурье на природу теплоты, то признавал теорию теплорода.

Значимый вклад в термодинамику внес Карно, его сочинения легли в основу термодинамики, также он ввел метод циклов.Второе начало термодинамики было высказано Клаузиусом («Это предположение, выставленное мною в качестве принципа, — пишет Клаузиус в своем обобщающем труде, — встретило много возражений, и мне пришлось его неоднократно защищать».) и развито в трудах Томсона.

Дальнейшее развитие теплофизики было бы невозможно без работ Больцмана, Максвелла, Гей-Люсака, Джоуля, Авогадро, Дальтона, Клапейрона, Берцелиуса, Бойля, Мариотта, Гассенди, Эндрюса, Ван-дер-Ваальса, Гесса и др.

Нельзя объять необъятное, поэтому в своем реферате я остановлюсь подробно только на работах некоторых из этих ученых.

**Основная часть**

1. Изобретение термометра

История изобретения термометра довольно длинная. Она начинается с изо­бретения Галилеем прибора, кото­рый можно назвать термоскопом. Прибор Галилея состоял из тонкой стеклянной трубки, один конец которой заканчивался шариком Открытый конец трубки опускался в сосуд с водой, которая заполняла и часть трубки. Когда воздух в шарике нагревался или охлаждался, столбик воды в трубке опускался или поднимался. После Галилея многие ученые конструировали подобного рода при боры, постепенно совершенствуя их. Стеклянные трубки стали снабжать шкалой, возникло представление о существовании постоянных температурных точек и т. д. Однако первые термометры были еще очень несовершенны. В их конструкциях не было единообразия, каждый изобретатель выбирал свои основные температурные точки и шкалы. Сравнивать показания различных термометров было практически нельзя.



Рис.2

Рисунок одного из

ранних термометров

 Рис.1 Термоскоп Галилея

Впервые практически пригодные термометры, дающие одинаковые показания, были изготовлены голландским мастером - стеклодувомвом Фаренгейтом в начале XVIII в. Термометры Фаренгейта имел современный вид. Фаренгейт использовал спирт или ртуть. В его шкале, которая в последующем получила распространение, за одну основную температурную точку была выбрана температура смеси воды, льда и пова­ренной соли, равная 0°. За вторую температурную точку он взял температуру смеси льда и воды, кото­рую принял за 32°. Температура человеческого тела по шкале Фаренгейта равна 96°. Эту температуру он принял за третью основную температурную точку. При такой шкале температура кипения воды при нормальном атмосферном давлении оказалась рав­ной 212°.

Новый способ изготовления и калибровки термометров предложил француз Реомюр в 1730 г. Он принял одну постоянную точку — температуру тая­ния льда, а за один градус считал температуру, со­ответствующую расширению спирта на одну тысячную долю своего объема. Определяя затем темпера­туру кипения воды, он получил ее равной 80°. Эта шкала температур: 0° — температура таяния льда и 80° — температура кипения воды при нормальном атмосферном давлении — стала называться шкалой Реомюра.

В 1742 г. шведский астроном Цельсий предло­жил стоградусную шкалу температур, по которой за 0° принималась температура кипения воды, а за 100° — температура таяния льда. Современная стоградусная шкала, носящая название шкалы Цельсия, была введена несколько позже. В XVIII в. пред­лагались и другие температурные шкалы, но они не удержались в процессе развития термометрии, Интересно отметить, что появление и усовершенствование термометра в значительной степени было обусловлено его применением для метеорологичеких исследований Первоначально термометр вместе с барометром и гигрометром часто рассматривали как метеорологический прибор. Так, например, в «Экспериментальной физике» X. Вольфа описание термометра помещено в части, носящей Название «Об опытах и наблюдениях около перемен атмосферы». Термо­метр, конечно, нашел и другие при­менения. Его стали использовать в быту, медицине, для физических ис­следований и т. д. Однако еще в 70-х годах в немецком изданий «Эле­ментов химии» Бургаве автор писал, I что термометр «является, как из­вестно физико-математическим при­бором, принадлежащим к аэромет­рии». (Изобретение термометра дало возможность заняться количествен­ными исследованиями тепловых яв­лений.)

Вплоть до середины XIX столетия многие считали теплоту своего рода ма­териальной субстанцией, добавляемой к веществу: счи­талось, что нагревание тела связано с добавлением этой субстанции, известной под названием *теплорода.* Дальтон в 1802 г. рисовал схематическое изображение атомов, окру­жая их атмосферой из теплоты. Хотя это было примитив­ное представление, его можно было подтвердить экспери­ментально; на нем основывается составление уравнений теплового баланса. Карно (1796—1832), трактат которого «О движущей силе огня» до сих пор обра­зует одну из основ физической науки, верил в теплород, хотя впоследствии пересмотрел свои представления. Родственным теплороду был флогистон; как полагали, он представляет собой субстанцию, отдаваемую веществом в процессе горения. Флогистон в отличие от теплорода можно было измерять, но возникла трудность, заключав­шаяся в том, что вес флогистона оказывался то отрицатель­ным, то положительным. Теория флогистона была явно противоречивой и продолжала существовать только по­тому, что никто не мог придумать ничего лучшего.

2. Опыты Румфорда и Дэви, Блэка. Идеи Рихмана

Первый шаг сделал Румфорд (1753—1814) в конце XVIII столетия. Идея опыта возникла опять-таки из самого обычного наблюдения, которое, наверное, делали многие до Румфорда, но не придавали ему особого значения. Речь идет о теплоте, возникающей при сверлении отверстия в куске металла. Румфорд, в частности, занимался сверле­нием пушечных стволов в военной мастерской в Мюнхене и заметил, что температура металла очень сильно повы­шается. Откуда бралась теплота? Источников теплорода, очевидно, не было.

Одно из предположений заключалось в том, что мел­кие металлические стружки, образующиеся при сверле­нии, обладали меньшим сродством к теплороду, чем мас­сивный металл, в котором сверлили отверстие. Таким обра­зом, при сверлении металла выделяется теплород, в резуль­тате чего происходит повышение температуры. Румфорд придумал простой способ проверить это предположение. Если взять тупое сверло, рассуждал он, то стружек обра­зуется мало и повышение температуры должно быть мень­ше. Румфорд проделал опыт: температура поднялась еще выше. Очевидно, теория теплорода не годилась.

Румфорд вспомнил более ранние теории Бойля и других ученых, согласно которым теплота связана с колебаниями частиц. Дальнейшие опыты убедили его в том, что теплота может создаваться без ограничений, и в конечном счете он высказал смелое утверждение, что «теплота есть ДВИ­ЖЕНИЕ» (это слово выделил сам Румфорд).

Это утверждение часто приводят как свидетельство большой проницательности Румфорда. Может быть, это и так, но оно свидетельствует также о большой осторож­ности. Какого рода движение представляет собой теплота? Как оно получается? Что происходит с этим движением, когда тело остывает? Ни одного из этих вопросов Румфорд не поставил и, естественно, не дал на них ответа.

Но Румфорд сделал крупный шаг вперед, предположив, что теплота — это некое свойство самого вещества, а не что-то добавляемое к нему.

Дэви (1778—1829) произвел в Лондоне опыт, условия которого были в большей степени подчинены воле экспе­риментатора. Он сложил вместе два куска льда, поместил их в сосуд, из которого был выкачан воздух, и привел их но взаимное трение при помощи часового механизма. Выделилось достаточное количество тепла, чтобы расплавить часть льда, и эта теплота не могла взяться из теплорода воздуха.

Так был сделан первый важнейший шаг: было установ­лено, что теплота есть форма кинетической энергии. Сле­дующий необходимый шаг состоял в том, чтобы выяснить, существует ли какое-нибудь количественное соотношение между теплотой и механической энергией. Для проведения таких исследований требовалось, однако, значительно больше информации. Нужно было знать тепловые свойства материалов, в частности знать, насколько повышается температура различных материалов при подведении к ним тепла. Это свойство выражается так называемой удельной теплоемкостью — количеством тепла, которое требуется, чтобы повысить температуру единицы массы на один градус.

 Рис.3 Георг Рихман Рис.4 Дюлонг Пьер Луи



Исследования по калориметрии начались еще тогда, когда не бы­ло выяснено, что теплота имеет две меры: температуру и количество теплоты, еще не существовало понятие теплоемкости и т. д. Именно в процессе развития прежде всего калориметрических исследований и сформировались эти основные понятия теплофизики. Первые ис­следования по калориметрии, давшие существенные результаты, принадлежат петербургскому академику Георгу Рихману (1711 — 1753). В 1744 г. Рихман установил формулу для температуры сме­си. Он полагал как само собой разумеющееся, что если теплота, распределенная в какой-либо массе жидкости, затем распределяется в такой же жидкости, имеющей массу в *k* раз большую, то темпера­тура при этом уменьшается в *k* раз. Из этого предположения следу­ет, что если имеется масса m жидкости, в которой распределена теплота температуры *t, а* затем эта же теплота распределяется в массе *т'* такой же жидкости, то температура последней равна:

*V* = *mt/ т'.*

В общем же случае температура смесей масс жидкостей m1 и m2  m3 имеющих соответственно первоначальные температуры t1 и t2  t3 определяется формулой :



Хотя Рихман уже интуитивно чувствует, что для тепловых явлений следует различать две величины — температуру и количество теплоты, тем не менее он еще не разделяет их. Рихман использовал термин «теплота» и в смысле температуры, и в смысле количества теплоты, хотя употреблял и термин «температура».

Вопрос о распределении теплоты между неоднородными телами был более сложным. Опыты по определению температуры смеси двух разных жидкостей проводились еще до исследования Рихма на. Так, например, Бургаве измерял температуру смеси воды и ртути, имеющих первоначально разные температуры. Но как в общем случае распределяется теплота при тепловом контакте различных тел, было еше не ясно. Высказывались некоторые догадки, предполагалось, что теплота распределяется равномерно объему. Однако вскоре выяснилось, что этот вопрос решается так просто. Исследования привели к возникновению понятия удельной теплоемкости и выявили, что эта величина не имеет простой связи ни с каким свойством того или иного вещества. Были измерены удельные теплоемкости ряда веществ.

Первые измерения удельной теплоемкости произвел Блэк (1728—1799); его работа опередила эксперименты Румфорда и Дэви, но так как Блэк излагал свои идеи глав­ным образом на лекциях, они были полностью опублико­ваны лишь после его смерти. Дэви был смелее Румфорда и высказал предположение, что теплота — это «своеоб­разное, вероятно, колебательное движение мельчайших частиц тел». Его ответ был правильным. Насколько редко встречаются такие люди! Блэк со своим сотрудником Мар­тином налил равные объемы воды и ртути в одинаковые со­суды, поместил их на равных расстояниях от огня и наблю­дал за скоростью повышения температуры воды и ртути. Блэк был в полной уверенности, что температура ртути будет повышаться медленнее, чем воды, так как масса ртути в 13,5 раза больше. Представьте себе его удивление, когда он увидел, что температура ртути повышалась вдвое быстрее. Блэк обнаружил, что ртуть имеет малую удельную теплоемкость — примерно 1/27, или 0,037 удель­ной теплоемкости воды; как мы теперь знаем, это значение равно 0,033.

Важным было открытие теплоты плавления. Оно было сделано английским ученым Джозефом Блэком (1728—1799). Еще в 50-х годах он установил, что если взять определенную массу льда при температуре его плавления и такую же массу воды при температуре примерно 80°С, то в результате смешивания весь лед растает, а температура воды станет равной первоначальной температуре льда (т. е. 0°С). Отсюда он сделал вывод, что на процесс таяния льда затрачивается определенное количество теплоты, хотя температура его при этом не изменяется. Теплота поглощается водой, образовав шейся из льда. Эта теплота была названа Блэком «скрытой теплотой». Блэк также открыл существование «скрытой теплоты парообразования».

Проводились исследования распределения теплоты между телами из различных веществ при тепловом контакте. В результате воз никло понятие о теплоемкости и удельной теплоемкости. Были проведены измерения удельных теплоемкостей ряда твердых и жидких тел. При этом совершенствовалась техника калориметрических исследований, были сконструированы простейшие калориметры Постепенно выяснялся и вопрос о мерах теплоты и о различии понятий температуры и количества теплоты. Блэк уже в 1753 г. в своих лекциях специально подчеркивал:

*«Когда мы говорим о распределении теплоты, всегда нужно различать количество теплоты и силу теплоты и не смешивать эти две величины»*

Развитие калориметрических исследований было связано с представлением о сохранении количества теплоты при ее распределении между телами (это представление использовали и при исследовании теплопроводности). Постепенно физики и химики привыкали пользоваться уравнением теплового баланса, на основе которого производятся все калориметрические расчеты. Уравнение теплового баланса для простейшего случая использовал уже Рихман. В более общей форме им пользовался Блэк. Обсуждая опыт смешения оди­наковых масс ртути и воды, Блэк писал:

*«...когда нагретую ртуть смешивают с нагретой водой, то температура сме­си падает до 120° вместо 125° (125° — средняя температура; вода берется при температуре 100°, а ртуть при температуре 150° Фаренгейта). Ртуть, та­ким образом, охлаждается на 30°, а вода нагревается на 20°, однако количество теплоты, которое получила вода» равно количеству теплоты, которое потеряла ртуть».*

Можно считать, что к 80-м годам XVIII в. сложились основные понятия учения о теплоте. В вышедшем в 1783 г. сочинении «Мемуар о теплоте» французских ученых Антуана Лавуазье (1743—1794) и Пьера Лапласа (1749—1827), подводящем как бы итог развития учения о теплоте, понятия температуры, количества теплоты, теп­лоемкости и т. д. считаются уже установленными.

Исследуются явления передачи теплоты, которые также играли важную роль в установлении основных понятий учения о теплоте. В работе 1701 г., посвященной вопросам теплоты, Ньютон устано­вил закон охлаждения тел:

*«Теплота, которую нагретое железо сообщает в заданное время смежным с ним холодным телам, т. е. теплота, которую железо утрачивает в продолжении заданного времени, пропорциональна всей теплоте железа; поэтому, если време­на охлаждения принимать равными, то теплоты будут в геометрической про­грессии» .*

3. Опыты Дюлонга и Пти

К 1819 г. двое французов, Пти (1791—1820) и Дюлонг (1785—1838), собрали достаточно данных, чтобы сделать общий вывод: удельные теплоемкости химических элемен­тов — не случайные величины, а связаны простым образом с атомными весами элементов.

Некоторые ученые смотрели свысока на процесс сбора эмпири­ческих данных, который Резерфорд позднее назвал «кол­лекционированием марок». Эта работа в сущности подхо­дит для тех, кто не обладает творческим умом, но может научиться методам исследования и имеет достаточное тер­пение, чтобы тщательно выполнять эксперименты. Может быть, это, так сказать, научная деятельность «второго порядка», но она тем не менее играет огромную роль в раз­витии науки. Сказанное относится и к работе Пти и Дю­лонга, которые поставили перед собой задачу измерить удельные теплоемкости как можно большего числа твердых химических элементов.

Метод Пти и Дюлонга был основан на измерении скоро­сти охлаждения веществ. Если некоторые количества вещества поместить в одинаковые сосуды и нагреть, то скорость последующей потери ими тепла должна зависеть только от превышения температуры нагретого вещества над температурой окружающей среды. Поэтому, сравни­вая скорости изменения температуры различных веществ, можно сопоставлять их удельные теплоемкости. Следует отметить, что в этом методе можно не принимать во вни­мание закон охлаждения Ньютона — одно из получен­ных им не очень известных соотношений,— пока сопо­ставляются скорости охлаждения двух тел от одной и той же температуры.

Результаты экспериментов Пти и Дюлонга обнару­жили такую закономерность: чем тяжелее элемент, тем меньше его удельная теплоемкость. В настоящее время понятие атома прочно заняло свое место в системе наших знаний и разработаны методы измерения атомных весов, гораздо более точные, чем те, которыми пользовался Даль­тон. Поскольку плотность возрастает в той или иной сте­пени вместе с атомным номером, Дюлонг и Пти попробо­вали помножить удельную теплоемкость на атомный вес и обнаружили замечательное постоянство их произведения, как показывает приводимая ниже табл. 2. Атомные веса в ней взяты по отношению к атомному весу кислорода, принятому за единицу. Если считать атомный вес кисло­рода равным 16, как принято в настоящее время, то про­изведение, о котором идет речь, примет известное значение 6,0, называемое «атомной теплоемкостью».

*Таблица 1*

**Атомные веса элементов, взятые по отношению к атомному весу кислорода, который принят за единицу**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Химический элемент | Удельная тепло­емкость | Относительный атомный вес | Произведение |
| Висмут | 0,0288 | 13,30 | 0,3830 |
| Свинец | 0,0293 | 12,95 | 0,3794 |
| Золото | 0,0298 | 12,43 | 0,3704 |
| Платина | 0,0314 | 11,16 | 0,3740 |
| Олово | 0,0514 | 7,35 | 0,3779 |
| Серебро | 0.0557 | 6,75 | 0,3759 |
| Цинк | 0^0927 | 4,03 | 0,3736 |
| Теллур | 0,0912 | 4,03 | 0,3675 |
| Медь | 0,0949 | 3.957 | 0 . 3755 |
| Никель | 0,1035 | 3.69 | О; 381 9 |
| Железо | 0.1100 | 3.392 | 0,3731 |
| Кобальт | 0,1498 | 2,46 | 0.3685 |
| Сера | 0,1880 | 2,011 | 0,3780 |

Прежде чем рассматривать значение этого результата, проанализируем цифры, приведенные в *таблице. 1*. Удель­ные теплоемкости большинства химических элементов, кро­ме теллура и кобальта, находятся в приемлемом согласии с современными значениями. Большинство атомных весов также правильны, опять-таки кроме теллура и кобальта. В чем же дело? Мы можем лишь предположить, что Пти и Дюлонг ра­ботали не с теми материалами, как они думали. Они зани­мались своими исследованиями в то время, когда атомная теория находилась еще в «младенческом возрасте» — ей было 20 лет — и тогда было много неясностей отно­сительно того, какие вещества являлись *химическими эле­ментами.* Теллур был открыт в 1782 г., а селен, находя­щийся в близком химическом сродстве с ним,— в 1817 г., всего за два года до эксперимента Пти и Дюлонга. Воз­можно, они работали с селеном, а не с теллуром: согласие результатов при этом значительно лучшее. С кобальтом дело обстоит сложнее. Атомный вес этого элемента около 40; трудно представить себе, какой химический элемент — металл с близким атомным весом — можно спутать с ко­бальтом. Поэтому кобальт остается загадкой.

Пти и Дюлонг считали, что при более точных измерениях произведение атомного веса на удельную теплоемкость — атомная теп­лоемкость — должно быть *в точности постоянным.* Они были бы разочарованы, если бы взяли для своих исследо­ваний такие элементы (как, например, углерод), у которых атомная теплоемкость значительно меньше. Это расхож­дение получило объяснение. Дело в том, что принцип Больцмана справедлив, если только энергия непрерывна. Как бы ни были малы количества энергии, этот принцип тре­бует, чтобы энергия могла делиться между несколькими степенями свободы.

Закономерность, которую нашли Пти и Дюлонг про­верялась более точными современными калориметричес­кими методами; ей подчиняется большинство химических элементов (закон, согласно которому теплоемкость СV всех твердых тел при достаточно высокой температуре есть величина постоянная, не зависящая от температуры и составляющая около 3R25 Дж/( моль К) - *значение Дюлога-Пти*, т.е. при нагревании любого вещества на 1К каждый атом поглощает одинаковое количество энергии 3kB . В классической модели твердого тела это объясняется как сумма кинетической энергии, по kBТ/2 на каждую степень свободы (равнораспределение), и потенциальной энергии, равной кинетической. Т.е. энергия 1 моля вещества - U = 3NakBT, а его теплоемкость - СV = (U/T)V = 3NakB = 3R, в полном соответствии с законом Дюлонга - Пти). Пти и Дюлонг вывели также общую формулу скорости охлаждения тел и изобрели катетометр.

4. Исследования Фурье

Дальнейшие исследования передачи теплоты показали, что этот процесс осуществляется различными способами, имеющими разную физическую природу. Возникли два самостоятельных направления: изучение теплопроводности и теплового излучения, В изучении теп­лового излучения в XVIII в. были сделаны только самые первые ша­ги, что же касается вопроса теплопроводности, то во второй полови­не XVIII в. начали проводить теоретические и экспериментальные исследования этого явления, а в начале XIX в. была создана теория теплопроводности французским ученым Жаном Батистом Фурье (1768—1830). Итогом его исследований явилась монография *«Ана­литическая теория теплоты»,* вышедшая в свет в 1822 г.

Первая попытка теоретического анализа явлений теплопровод­ности была основана на прямом применении закона охлаждения Ньютона. Однако при этом возникли трудности. Закон охлаждения, если можно так сказать, интегральный закон, а для теории тепло­проводности было необходимо установить соответствующий дифференциальный закон. Если рассматривать поток тепла вдоль стержня, то для того, чтобы составить соответствующее дифференциальное уравнение, нужно рассматривать бесконечно близкие слои в этом стержне. Но разность температур между такими слоями также бесконечно мала и непосредственное применение закона охлаждение Ньютона приводит к выводу, что и поток теплоты от слоя к слою также должен быть бесконечно малой величиной. Таким образом, приходим к нелепому результату, равноценному утверждению, что тело не может ни нагреваться, ни охлаждаться за конечный промежуток времени. Фурье разрешил эту трудность, установив, что поток тепла пропорционален не просто разности температур, а разности отнесенной к единице длины, т. е., говоря современным языком, градиенту температуры. Он установил основной закон теплопроводности. По Фурье, количество теплоты Q, проходящей через площадь S за время τ вдоль направления *х*:



Где *dT/dx* изменение температуры на единицу длины (градиент температуры); *k* — коэффициент теплопроводности, зависящий от свойств теплопередающей среды. Этот коэффициент Фурье определяет как «количество теплоты, которое протекает в однородном твердом теле, ограниченном двумя бесконечными параллельными плоскостями, в течение одной минуты через площадку в один квад­ратный метр, параллельную пограничным плоскостям (находящимся на расстоянии, равном единице*),* когда эти плоскости поддерживаются при температурах: одна при температуре кипения: воды, другая — тающего льда».

Чтобы получить общее уравнение теплопроводности, Фурье при меняет найденный закон к бесконечно малым элементам в тепло-проводящей среде, устанавливая при этом связь между изменением содержания теплоты в ней и изменением температуры. Фурье, решая задачи по теплопроводности, разработал метод разложения функций в тригонометрические ряды, получившие название рядов Фурье. Он полагал, что довел теорию теплоты до того состояния, до которого развил механику Лагранж, поэтому по аналогии с «Аналитической механикой» Лагранжа Фурье назвал свою книгу «Аналитической теорией теплоты». Что же касается взглядов на природу теплоты, то Фурье признавал теорию теплорода.

5. Работы Сади Карно

Эту же теорию разделял и другой замечательный ученый, военный инженер Сади Карно (1796-1832). Сади Никола Леонард Карно был старшим сыном знаменитого «организатора по­беды» французской революции Лазаря Карно. Сади родился 1 июня 1796 г. В 1812 г. он поступил в Политехничес­кую школу и окончил ее военным инже­нером в 1814 г. Наполеон к этому време­ни был разгромлен и сослан на остров Святой Елены. Отец Сади был осужден, и военная карьера самого Карно была сомнительной. Спустя три года после окончания школы он сдал экзамен и с чином поручика перешел в главный штаб, занимаясь в основном наукой, музыкой и спортом. В 1824 г. был издан его главный труд «Размышления о дви­жущей силе огня». Через четыре года Карно вышел в отставку в чине капита­на. Умер он 24 августа 1832 г. от холеры. «Размышления о движущей силе ог­ня и о машинах, способных развивать эту силу» начинаются с характеристик огромной движущей силы тепла. «Раз­вивать эту силу и приспособлять ее для наших нужд—такова цель тепловых машин», — пишет Карно. Он характери­зует быстрое развитие тепловых машин и предсказывает им большое будущее: «Если когда-нибудь, —говорит Карно,— улучшения тепловой машины пойдут настолько далеко, что сделают дешевой ее установку и использование, то она соединит в себе все желательные качества и будет играть в промышлен­ности роль, всю величину которой трудно предвидеть, ибо она не только заменит имеющиеся теперь в употреб­лении двигатели удобным и мощным двигателем, который можно повсюду перенести и поставить, но и даст тем производствам, к которым будет приме­нена, быстрое развитие и может даже создать новые производства». Предви­дение Карно блестяще оправдалось. Двигатели внутреннего сгорания и па­ровые турбины получили широкое развитие, создали новые производства: авиационное и автомобильное. Новые двигатели второй половины XX в — ракеты—создали сверхскоростной воз­душный транспорт и вывели человече­ство в космос. «Движущая сила тепла» в наши дни играет огромную роль. Но во времена Карно она только начинала свой путь как малоэкономичная паровая машина. Хотя со времен Севери и Ныокомена прошло более столетия и паровая ма­шина прочно утвердилась в промышленности, сущность ее работы оставалась неясной, явление получения движения из тепла не было рассмотре­но с достаточно общей точки зрения», как отмечал Карно.

Карно видит ненормальность слу­чайных эмпирических усовершенство­ваний паровых машин, он хочет дать теоретические основы теплотехники. В этом огромное историческое значение работы Карно, выходящее далеко за рамки специального исследования. Ха­рактерно, что он в своем труде не огра­ничивается существующими паровыми машинами, а говорит о тепловом дви­гателе вообще. «Чтобы рассмотреть принцип получения движения из теп­ла во всей его полноте,—пишет Кар­но,—надо его изучить незави­симо от 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 ни произ­водилось воздействие»

Так, отправляясь от конкретной за­дачи, подсказанной практикой, Карно формулирует абстрактный, общий ме­тод ее решения — термодинамический метод.

Сочинение Карно явилось началом термодинамики. Карно ввел в термоди­намику метод циклов. Цикл Карно опи­сывается сегодня во всех учебниках фи­зики. В них он сопровождается диаграм­мой процесса и расчетами для идеаль­ного газа, которых нет у Карно. Диа­грамма и расчеты были даны в 1834 г. Клапейроном, который повторил ра­боту Карно.

Бенуа Поль Эмиль Клапейрон (1799— 1864), французский академик и инже­нер, был в 1820-1830 гг. профессором Петербургского института инженеров путей сообщения. В 1854 г. *он дал* общеупотребительную форму трактовки цикла Карно и объединенное уравнение газового состояния. Ему же принадлежит вывод зависимости точки плавления от давления (урав­нение Клапейрона—Клаузиуса).

Карно в своем исследовании при­держивается еще теории теплорода. Он рассматривает работу тепловой машины как результат перепада тепло­рода с высшего уровня на низшие. «Возникновение движущей силы,— пишет Карно,—обязано в паровых машинах не действительной трате

теплорода, а его переходу от горячего тела к холодному...»

Общий вывод Карно формулирует следующим образом: «Движущая сила тепла не зависит от агентов, взятых для ее развития; ее количество исклю­чительно определяется температурами тел, между которыми в конечном сче­те происходит перенос теплорода». В наше время этот вывод Карно формулируется иначе: коэффициент |полезного действия идеальной теп­ловой машины не зависит от рабоче­го вещества, а зависит лишь от тем­пературы нагревателя и холодиль­ника.

Вывод этот вошел в термодинамику в качестве фундаментального принци­па, а сама работа Карно, изложенная Клапейроном и напечатанная в 1843 г. на немецком языке в «Анналах» Поггендорфа, послужила исходным пунк­том для исследований В.Томсона и Р. Клаузиуса, приведших к открытию второго начала термодинамики.

Хотя Карно в своей работе опирался на неверную теорию теплорода, его глу­бокий ум скоро почувствовал недостат­ки этой теории. Карно сделал следую­щее примечание к своей работе: *«Основ­ные положения, на которые опирается теория тепла, требуют внимательного ис­следования. Некоторые данные опыта представляются необъяснимыми при современном состоянии теории».* В сво­ем дневнике, выдержки из которого бы­ли опубликованы его братом после смерти Карно, он пишет: «Тепло не что иное, как движущая сила или, вернее, движение, изменившее свой вид; это движение частиц тел; повсюду, где происходит уничтожение движущей си­лы, возникает одновременно теплота в количестве, точно пропорциональ­ном количеству исчезнувшей движу­щей силы. Обратно: всегда при исчез­новении 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».

Если заменить слова «движущая сила» словом «энергия», то мы получим законченную формулировку закона со­хранения энергии. В последней форму­ле Карно дает значение механического эквивалента теплоты. Оно равно 370 кгс-м на 1 ккал, т. е. имеет пра­вильный порядок величины.

6. Исследования расшире­ния тел при нагревании

В XVIII в. начинаются систематические исследования расшире­ния тел при нагревании. Помимо чисто научного интереса явление расширения тел при нагревании имело практическое значение. Изучение расширения тел было необходимо для совершенствования термометра, основанного на явлении расширения жидкостей. Усо­вершенствование термометров, а также других приборов требовало исследования процесса расширения твердых тел. Так, например, уже в XVIII в. для конструкторов точных часов, необходимых в мореплавании, учет расширения твердых тел в результате нагревания стал технической необходимостью. Известно, что английский конструктор Гаррисон, получивший премию от парламента за свои хронометры, добился хороших результатов после того, как учел законы теплового расширения металлов, из которых изготовлялись детали часов. Первые хорошие количественные результаты по измерению теплового рас­ширения твердых тел получили Лавуазье и Лаплас начале 80-х годов. Они указывали на важность измерения коэффициентов теплового расширения тел:

«Это свойство, присущее телам, занимать различный объем в зависимости от температуры, до которой они дове­рены, является препятствием, с которым приходится встречать­ся на каждом шагу в физике и в инженерной практике каж­дый раз, по крайней мере, когда хотят достигнуть высокой степени точности».

Особое значение для развития теории теплоты имели исследования теплового расширения и вооб­ще тепловых свойств газов. Первый газовый закон был установлен англичанином Бойлем и францу­зом Мариоттом во второй половине XVII в., назы­вающийся с тех пор законом Бойля — Мариотта.

Интересно исследование свойств газов, проведенное французом Амонтоном, которое было опубликовано в 1703 г. Амонтон занимал­ся конструированием термометра еще до появления термометра Фаренгейта. Ему пришла мысль использовать для измерения темпе­ратуры изменение упругости воздуха при нагревании. Он сконструи­ровал воздушный термометр, который состоял из U-образной стек­лянной трубки, короткий конец которой заканчивался большим стеклянным шаром. Трубка и часть шара заполнялись ртутью. При нагревании шара давление воздуха в нем изменялось, и ртуть в трубке поднималась. Помещая шар в тающий лед, а затем в кипящую воду, Амонтон установил, что давление при этом возрастает примерно в три раза. После работ Амонтона вскоре бы­ли изобретены практически удобные термометры Фаренгейта, Рео­мюра и Цельсия. Вопрос о газовом термометре потерял свою значи­мость. Однако вскоре было замечено, что показания термометров, наполненных ртутью и спиртом, не полностью совпадают. Значит, за основной следовало принять термометр с определенной жид­костью, считая, что ее расширение строго пропорционально повы­шению температуры. За такую жидкость Рис. 5 была принята ртуть, и ртутный термометр стали рассматривать как эталонный. Постепен­но, однако, выясняется, что, вообще говоря, тела расширяются не совсем равномерно с ростом температуры. В начале XIX в. англий­ский химик Дэви показал, что термометры, в которых используются различные жидкости, показывают разную температуру в промежутке от 0 до 100°С.

В конце XVIII в. были открыты кислород, азот, а затем и другие газы и выяснено, что существует множество газообразных веществ различной природы. При установлении физических и химических свойств открытых газов исследовали и их тепловое расширение. Исследованиями теплового расширения газа занимались француз­ский физик Жозеф Луи Гей-Люссак (1778—1850) и английский хи­мик Джон Дальтон (1766—1844). В 1802 г. независимо друг от друга они открыли закон, согласно которому все газы расширяются при нагревании одинаково и имеют один и тот же постоянный коэффи-циент расширения, равный—.0,00375 град -1. Естественно поэтому было предположить, что за эталон следует взять газовый термометр и считать, что газы расширяются пропорционально увеличению тем-пературы. Однако в дальнейшем было выяснено, что этот закон справедлив только для очень разреженных и сильно нагретых газов (так называемых идеальных газов) и соответственно эталонным считать термометр с идеальным газом. Только развитие термодинамики позволило установить шкалу температур, не зависящую от избранного тела — абсолютную термодинамическую шкалу.

В 1842 г. Майер, исходя из теоретических соображений, высказал предположение, что должно существовать прямое количественное соотношение между теплотой и механиче­ской энергией. В эксперименте этот факт, не оставив в нем больше никаких сомнений, установил Джоуль (1818— 1889); он опубликовал свою первую работу на эту тему и 1843 г.

7. Вклад Джоуля в развитие представлений о теплоте

Интерес к этой теме впервые возник у Джоуля из зна­комства с электрическими машинами, которые только что были изобретены. Джоуль был человеком весьма практи­ческого склада ума, и его увлекала идея создать вечный источник энергии. Он изготовил вольтову батарею, за­пустил от нее примитивный электрический двигатель соб­ственной конструкции и увидел, что получить нечто из ничего не удается: цинк в батарее съедался и замена его обходилась довольно дорого. (Позже Джоуль доказал, к своему собственному удовольствию, что прокормить ло­шадь всегда дешевле, чем менять цинк в батареях, так что лошадь никогда не будет вытеснена электродвигате­лем.) Это побудило Джоуля исследовать связь между теплотой и энергией всех видов, и он решил выяснить, существует ли точное количественное соотношение между теплотой и механической энергией. Джоуль посвятил этой идее большую часть своей жи­зни. Он также задался целью измерить возможно точнее коэффициент пропорциональности в этом соотношении (ме­ханический эквивалент теплоты). Он сумел приближенно оценить значение этой величины из опытов Румфорда, который зафиксировал, насколько повысилась темпера­тура известной массы вещества, когда с помощью лошади­ной упряжки сверлили металл пушечного ствола тупым сверлом. Поскольку Румфорд не учитывал потери тепла, результат, очевидно, должен был быть завышен, но это не имело значения. Эффект сам по себе весьма велик, по­этому о тонких измерениях речь не идет, но очень важно точно измерять температуру и исключить систематические ошибки. Наиболее известный опыт Джоуля заключается в перемешивании воды стержнем с лопатками, который приводится во вращение.

Схема опыта показана на Рис. 6. Цилиндр насажен на деревянный стержень (чтобы предотвратить потери тепла путем теплопроводности), на котором укреплено несколько лопаток. Он приводится во вращение парой сил, созда­ваемой двумя гирями. Лопатки перемешивают воду в ка­лориметре, в который вставлены перегородки, имеющие вырез, соответствующий форме лопаток, так что лопатки вращаются в нем с небольшим зазором. Гири опускаются, проходя определенное расстояние, и можно вычислить теряемую ими потенциальную энергию. Необходимо также учитывать кинетическую энергию гирь в нижней точке их опускания. В опыте регистрируется повышение температуры воды в калориметре и вводится поправка на охлаждение ее в течение опыта.

Поскольку повышение температуры воды было неве­лико, Джоуль сделал так, чтобы можно было отсоединять цилиндр, поднимать гири и снова опускать их. После 10-20 опусканий гирь за период около 1 ч температура воды повышалась всего примерно на 0,5°С, но Джоуль пользовался достаточно хорошим термометром и получил результат, который совпадает со значением, принятым в настоящее время, 4,18-107 эрг/кал с точностью до 0,5%. Другие методы Джоуля давали согласующиеся между собой результаты; он достиг своей цели, доведя работу действитель­но до конца. Единица энергии — Джоуль — справедливо названа в его честь.

Открытие закона сохранения энергии воскресило представление о теплоте как о форме движения. Это представление, высказанное в 1620 г. в смутной форме ф. Бэконом, развитое в 1743—1745 гг. М.В.Ломоносовым, было вновь высказано одним из основателей закона сохранения и превращения энергии — Джемсом Джоулем в докладе «Некоторые замечания о теплоте и о строении упругих жидкоcтей», сделанном на заседании Манчестерского литературного и философского общества 3 октября 1848 г. Доклад был опубликован только через три года в трудах общества и затем через шесть лет в «Philosophical Magazine». Джоуль начинает с указания на свои опыты, результаты которых были доложены на съезде Британской Ассоциации в 1842 г. Эти опыты показали, «что магнитоэлектрическая машина дает нам возможность обратить механическую силу в теплоту». Вместе с тем они привели к выводу о взаимной обратимости теплоты и механической силы и, следовательно, к выводу, «что теплота является либо vis viva (живой силой) весомых частиц, либо некоторым состоянием притяжения и отталкивания способным порождать vis viva (живую силу)». Так Джоуль со всей ясностью показывает, что закон сохранения энергии находит свое выражение в превращении работы в теплоту в строго определенном количественном отношении. Ученый приходит к выводу, что теплота является формой кинетической энергии (живой силы) или потенциальной («некоторым состоянием притяжения и отталкивания») весомых частиц. Упоминая о своих опытах 1844 г. по изменению температуры воздуха путем адиабатического сжатия или расшире ния, он заключает, что упругость газов «должна представлять собой эффект движения частиц, из которых состоит всякий газ». Приводя высказывание Дэви о теплоте как о колебательном движении частиц вещества, Джоуль указывает, что он лично «попытался показать, что вращательное движение, аналогичное описанному сэром Дэви, способно объяснить закон Бойля и Мариотта, а также другие явления, представляемые упругими жидкостями». Джоуль не знает, что Ломоносов объяснил закон Бойля с помощью гипотезы о вращательном движении «нечувствительных частичек». Однако он считает более простой гипотезу, высказанную в 1821 г. Герапатом, в которой частицы газа принимаются движущимися поступательно во всех направлениях, и исходит из этого представления, подчеркивая вместе с тем, что «гипотеза вращательного движения в равной мере хорошо согласуется с этими явлениями».

Джоуль приводит подсчет скорости движения частиц водорода, находящегося при определенной температуре и давлении Он оперирует конкретными цифрами массы, температуры, давления водорода и, считая, что частицы движутся в сосуде кубической формы в равном количестве по трем направлениям, показывает, что «давление будет пропорционально квадрату скорости частиц» Джоуль определяет численное значение этой скорости.

Вывод Джоуля совершенно конкретен газ — водород, масса газа 36,927 грана, давление 30 дюймов ртутного столба, температура 60° Фаренгейта. Скорость частиц водорода оказалась равной 6225 футам в секунду, при температуре замерзания воды (32° Фаренгейта) она будет 6055 футов в секунду Джоуль указывает, что при этих подсчетах частицы водорода считаются не имеющими заметного размера, иначе скорость получалась бы при том же давлении меньшей. Он указывает далее, что «абсолютная температура, давление и vis viva пропорциональны друг другу», а теплоемкость газа «выражается общей суммой vis viva при данной температуре» Таким образом, на основе конкретного числового подсчета Джоуль выводит основной закон идеального газа.

8. Работы Клаузиуса и Томсона. Второе начало термодинамики

Ведущую роль в основании теории тепловых явлений сыграли Р. Клаузиус, В. Томсон и другие ученые.

Статьи Клаузиуса по механической теории теплоты были изданы в 1867 г. В 1879-1891 гг. вышло второе, переработанное и дополненное, издание этой книги под заглавием «Die mechanische Warmetheorie» в трех томах. Второй том книги был посвящен механической теории электричества, третий — кинетической теории газов.

Первая статья Клаузиуса «О движущей силе теплоты» появилась в 1850 г. В ней он разбирает работу Карно (вслед за В. Томсоном) и, отказываясь от его концепции неуничтожаемости теплоты, считает, что надо сохранить основную часть его положения в виде нового принципа — второго начала, который Клаузиус формулирует следующим образом: «Теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более теплому». Клаузиус неоднократно в своих статьях разъяснял смысл выражения «сама собой». «Появляющиеся слова «сама собой», — писал он в «Статьях по механической теории тепла»,— требуют, чтобы быть вполне понятными, еще объяснения, которое дано мною в различных местах моих работ». Теплота в ряде процессов может перейти от холодного тела к теплому, но «тогда одновременно с этим переходом от более холодного к более теплому телу должен иметь место и противоположный переход теплоты от более теплого к более холодному, либо должно произойти какое-либо другое изменение, обладающее той особенностью, что оно не может быть обращено без того, чтобы не вызвать с своей стороны, посредственно или непосредственно, такой противоположный переход теплоты ». Клаузиус указывает, что такой противоположный процесс должен рассматриваться «как компенсация перехода теплоты от более холодного тела к более теплому», и дает новую формулировку принципа: «Переход теплоты от более холодного тела к более теплому не может иметь место без компенсации».

«Это предположение, выставленное мною в качестве принципа, — пишет Клаузиус в своем обобщающем труде, — встретило много возражений, и мне пришлось его неоднократно защищать». В борьбе за утверждение нового принципа большую роль сыграл английский физик Вильям Томсон.

Томсону наряду с Клаузиусом принадлежит заслуга в обосновании второго закона термодинамики. В 1848 г. он сомневался в справедливости закона сохранения энергии, так как в тепловых машинах теплота не полностью переходит в работу (это было показано еще Карно). Работа Карно подсказала Томсону важную мысль о введении температурной шкалы, не зависящей от выбора термометрического тела, — абсолютной шкалы температур. Эта «шкала Кельвина» основана на процессе Карно, который, как известно, носит абсолютный характер, не зависящий от выбора рабочего вещества и характера процессов, применяемых в цикле. Введение «шкалы Кельвина» представляет первый существенный вклад Томсона в термодинамику (1848).

17 марта, 21 апреля и 15 декабря 1851 г. Томсон сделал в Эдинбургском Королевском обществе доклады, опубликованные в «Трудах» общества за 1851 г. и в «Philosophical Magazine» за 1852 г. под заглавием «О динамической теории теплоты». Эта работа представляет собой изложение новой точки зрения на теплоту, согласно которой «теплота представляет собой не вещество, а динамическую форму механического эффекта». Поэтому «должна существовать некоторая эквивалентность между механической работой и теплотой». Томсон указывает, что этот принцип, «по-видимому, впервые... был открыто провозглашен в работе Майера «Замечания о силах неживой природы». Далее он упоминает работу Джоуля, исследовавшего численное соотношение, «связывающее теплоту и механическую силу». Томсон утверждает, что вся теория движущей силы теплоты основана на двух положениях, из которых первое восходит к Джоулю и формулируется следующим образом: *«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 равные количества теплоты».*

Второе положение Томсон формулирует так: *«Если какая-либо машина устроена таким образом, что при работе ее в противоположном направлении все механические и физические процессы в любой части ее движения 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 температурными источниками тепла и холодильника».*

Эта положение Томсон возводит к Карно и Клаузиусу и обосновывает следующей аксиомой: «Невозможно при помощи неодушевленного материального деятеля получить от какой-либо массы вещества механическую работу путем охлаждения ее ниже температуры самого холодного из окружающих предметов».

К этой формулировке, которую называют томсоновской формулировкой второго начала, Томсон делает следующее примечание: «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». Описанную в этом примечании «автоматическую машину» стали называть perpetuum mobile 2-го рода и формулировку Томсона кратко выражать как принцип невозможности perpetuum mobile 2-го рода. В 1852 г., развивая положения статьи 1851 г., Томсон приходит к следующим выводам: «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 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, ныне регулирующих известные процессы, протекающие ныне в материальном мире». В этой небольшой заметке, носящей название «О проявляющейся в природе общей тенденции к рассеянию механической энергии», Томсон формулирует знаменитую концепцию «тепловой смерти».

9.Дальнейшее развитие теплофизики и атомистики

21 сентября 1859 г. на собрании Британской Ассоциации содействия прогрессу наук Джемс Клерк Максвелл сделал доклад «Пояснения к динамической теории газов». Максвелл отмечает, что из молекулярной гипотезы «может быть выведено так много свойств материи, в особенности если ее взять в газообразной форме, что истинная природа этого движения является предметом естественного интереса». Здесь же он приводит вывод распределения молекул по скоростям. «Скорости распределяются между частицами по тому же закону, по которому распределяются ошибки между наблюдениями в теории «метода наименьших квадратов». Скорости лежат в пределах от 0 до ∞, однако число молекул, имеющих большие скорости, сравнительно невелико. Далее Максвелл показывает, что если в одном и том же сосуде движутся две системы частиц, то «средняя живая сила каждой частицы одинакова в обеих системах». Позднее Максвелл в своей речи «Молекулы» говорил по поводу этого предложения: «Динамическая теория говорит нам также и о том, что происходит, когда молекулы различных масс сталкиваются друг с другом. Большие массы будут двигаться медленнее меньших, так что в среднем каждая молекула, большая или малая, будет иметь ту же энергию движения. Доказательство этой динамической теоремы — и в этом я заявляю свои права на приоритет — в последнее время получило широкое развитие и усовершенствование благодаря трудам д-ра Людвига Больцмана. Самое важное следствие, из нее вытекающее, состоит в том, что кубический сантиметр любого газа при постоянных температуре и давлении содержит одинаковое число молекул». Так закон Авогадро получил свое истолкование в кинетической теории газов наряду с другими законами идеальных газов.

Непрерывность жидкого и газообразного состояний была теоретически исследована в диссертации Ван-дер-Ваальса (1837—1923), опубликованной в 1873 г. Эта диссертация вышла вторым изданием в 1899 г., составив первую часть монографии «Непрерывность газообразного и жидкого состояний». Вторая часть этой монографии, посвященная бинарным смесям, вышла в 1900 г. В 1910 г. Ван-дер-Ваальсу «за его труды, относящиеся к уравнению состояния газов и жидкостей», была присуждена Нобелевская премия по физике. В предисловии к своей диссертации 1873 г. Ван-дер-Ваальс писал: «Название «Непрерывность газообразного и жидкого состояний», кажется вполне подходящим, поскольку в основу рассуждений положена главная мысль, что от одного агрегатного состояния можно совершенно непрерывным образом достигнуть другого; выражаясь геометрически, это значит, что обе части изотермы принадлежат одной кривой, даже тогда, когда эти части связаны частью, которая не может быть осуществлена в действительности». «Строго говоря, — продолжает Ван-дер-Ваальс, — я хочу доказать еще больше, а именно тождественность обоих агрегатных состояний». Ван-дер-Ваальс считает, что между жидкостью и газом существует только количественное различие в большей или меньшей плотности, но не качественное.

Работа Эндрюса получила широкий резонанс, и критическое состояние стало предметом исследования физиков многих стран. Существенный вклад в изучение критического состояния внесли русские физики А.Г.Столетов (1839-1896), Б. Б. Голицын (1862-1916), М.П.Авенариус (1835-1895). А.Г.Столетов в ряде статей (1882, 1892, 1893, 1894) рассмотрел и разъяснил вопросы, относящиеся к критическому состоянию, высказал существенные замечания по некоторым утверждениям. Он изучил обширную литературу по теме, начиная с работ Эндрюса и Ван-дер-Ваальса. Он отмечает, что с теоретической стороны идея Эндрюса (Столетов пишет «Андрюс») разработана Ван-дер-Ваальсом, Клаузиусом и Максвеллом, а с экспериментальной «прежде всего и более всего трудами М.П.Авенариуса и его учеников (Зайончевского, Надеждина, Страуса)».

Попытка истолковать второе начало с помощью вариационного принципа Гамильтона не принесла ощутимых результатов. Но Больцману удалось получить фундаментальный результат и заложить основы статистической механики. (Цель своей работы «О механическом истолковании второго начала теории тепла» он формулирует так: «Дать чисто аналитическое, совершенно общее доказательство второго начала теории тепла и отыскать соответствующий ему принцип механики».

В 1867г. Больцман кончает университет и публикует работу «О числе атомов в молекуле газа и внутренней работе в газе». В 1868 г. он издает большую работу «Исследование равновесия живых сил движущихся материальных точек» и другие статьи. Талант крупного теоретика настолько ясно выразился в этих ранних работах Больцмана, что в следующем, 1869 г. двадцатипятилетний Больцман избирается профессором физики в Граце. Отметим, что Больцман руководил кафедрой экспериментальной физики, на которой была уже создана прекрасная физическая лаборатория, оборудованная всем необходимым как для научных исследований, так и для студенческого практикума. Он занимает здесь кафедру до 1873 г., затем возвращается в Вену, чтобы занять здесь кафедру математики. В Вене Больцман пробыл всего три года и в 1876 г. вновь возвращается в Грац, где остается до 1889 г. В этот период он выполняет свои важнейшие работы по статистической физике. С 1889 по 1894 г. Больцман — профессор в Мюнхене, с 1894 по 1900 г. Больцман опять в Вене, откуда уезжает на два года (1900—1902) в Лейпциг. В 1902 г. Больцман возвращается в Вену, где живет до своей смерти, последовавшей 16 сентября 1906 г.

Фундаментальным вкладом Больцмана в физику является создание статистической механики и статистического обоснования второго начала. Уже в ранней работе «Исследование равновесия живых сил движущихся материальных точек» Больцман ставит задачу «найти общую теорему для вероятности распределения положений и скоростей таких движущихся материальных точек».

Максвелл в 1875 г. в статье «О динамическом доказательстве молекулярного строения тел» присоединяется к результатам Больцмана. Он писал: «Опубликованные мной в 1860 г. результаты подверглись затем более строгому исследованию доктора Людвига Больцмана, применившего также свой метод к изучению движения сложных молекул». Указав на трудности теории теплоемкости, Максвелл считает, что теорема Больцмана дает возможность объяснить закон Дальтона, выравнивание температур в вертикальном столбе газа и «открывает, по-видимому, путь в чисто химическую область исследования».

Теорема Больцмана о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы молекулы, лежащая в основе классической теории теплоемкости, является важным результатом статистики Больцмана. Однако важнейшим результатом многолетних исследований Больцмана по кинетической теории газов было открытие им связи между энтропией и вероятностью. Упорные поиски механического обоснования второго начала термодинамики увенчались успехом. Но это обоснование потребовало введения понятия вероятности и было достигнуто на путях развития статистической механики.

 В дальнейшем развитии термодинамики метод циклов широко использовался, изобретались различные циклы, позволяющие получить надежные выводы о том или ином физическом или химическом процессе. Наряду с методом циклов развился и аналитический метод— метод термодинамических функций. Термодинамические функции—это функции состояния системы, обладающие тем свойством, что при переходе системы от одного состояния в другое их изменение не зависит от пути перехода и дифференциал таких функций есть полный дифференциал. Такой функцией является потенциальная энергия в механике. Но еще до установления закона сохранения энергии петербургский академик Герман Иванович Гесс (1802—1850), изучая теплоту, выделяемую или поглощаемую при химических реакциях, нашел, что, «каким бы путем ни совершалось соединение—имело ли место оно непосредственно или происходило косвенным путем в несколько приемов,— количество выделившейся при его образовании теплоты всегда постоянно». Этот принцип Гесс нашел еще в 1836 г. Он обосновал его далее экспериментально и в 1840 г. сформулировал в виде положения: «Когда образуется какое-либо химическое соединение, то при этом всегда выделяется одно и то же количество тепла, независимо от того, происходит ли образование этого соединения непосредственно или же косвенным путем». Этот термохимический закон Гесса может быть выражен аналитически, если ввести функцию состояния — энтальпию, или тепловую функцию Количество теплоты не является функцией состояния, количество теплоты, выделяемое или поглощаемое при физическом процессе, зависит от характера процесса. Но химическая реакция наблюдается в условиях постоянного давления, и в этом случае, действительно, количество теплоты не зависит от характера перехода и выражается разностью значений энтальпии.

Однако энтальпия была введена в термодинамику значительно позже 1840 г. Термодинамические функции — внутренняя энергия и энтропия — были введены Клаузиусом. В 1869 г. Массье (1832—1896) прибавил к этим функциям две новые, которые он назвал характеристическими. Если обозначить внутреннюю энергию через V, энтропию через S, абсолютную температуру через Т, объем через V, а давление через р, то функции Массье имеют вид: (-U+TS)/T и (-U+TS-pV)/T. Массье показал, что из функции такого вида могут быть выведены термодинамические свойства жидкости. Дальнейший шаг был сделан американским физиком Гиббсом.

В этой же работе Гиббс формулирует условие устойчивого равновесий термодинамической системы в виде1 минимального значения функции U-TS+pV (у Гиббса: е-Гр+рУ), которую мы теперь называем термодинамическим потенциалом Гиббса. В большом исследовании «О равновесии гетерогенных систем», публиковавшемся в 1875—1878 гг., Гиббс развил и широко применил метод термодинамических функций.

Гельмгольц, применивший в 1882 г. свободную энергию к теории гальванического элемента, писал в статье «К термодинамике химических процессов»: «Наиболее исчерпывающим и общим способом термодинамические условия для молекулярных и химических процессов в системах тел, состоящих или смешанных из произвольного числа простых веществ, были развиты аналитически господином Д. В. Гиббсом (1878)».

После Гиббса термодинамика перестала быть только механической теорией теплоты она превратилась в весьма общую теоретическую систему, приложимую ко всем физическим и химическим процессам.

**Заключение**

Развитие представлений о природе теплоты, безусловно было сложным историческим процессом. Ученые шли методом проб и ошибок.

Вначале была создана многое объясняющая, но неверная по своей природе теория теплорода,

которой придерживались даже такие гениальные ученые, как, например Джоуль, Дальтон, Фурье, Клаузиус.

Хотя воззрения на теплоту, как на форму движения мельчайших не чувствительных частиц высказывались еще в 17 веке, Бекон, Ньютон, Декарт, Гук и многие другие приходили к тому, что теплота связана с движением частиц вещества. Но во всей полнотой эту теорию отстаивал М.Ломоносов, но он был в одиночестве. Его современники поддерживали противоречивую теорию теплорода. Хотя многие ученые и Джоуль и Карно, Дэви, Томсон видели недостатки этой теории она еще некоторое время продолжала существовать. Надо было обладать большой смелостью, чтобы отвергнуть ее. Способствовало развитию представлений о природе теплоты и открытие закона сохранения энергии. Наконец на смену пришла кинетическая теория теплоты.

Карно ввел в термодинамику метод циклов, но параллельно с ним развился и аналитический метод— метод термодинамических функций, значительный вклад в который внесли Гиббс и Гельмгольц

После Гиббса термодинамика перестала быть только механической теорией теплоты она превратилась в весьма общую теоретическую систему, приложимую ко всем физическим и химическим процессам.

Список литературы:

1. П.С. Кудрявцев, Курс истории физики, Москва1982 г.
2. Б.И. Спасский, История физики, Москва 1977 г.
3. Г. Липсон, Великие эксперименты в физике, Москва 1972 г.
4. Р. Беккер, Теория теплоты, Москва 1974 г.
5. Intenet : <http://www.i2n.ru/article/print.php?id=55>