

# ВВЕДЕНИЕ

\* \*

1. *Термодинамика и молекулярная физика*, которым посвящен настоящий том нашего курса, изучают один и тот же круг явлений, а именно *макроскопические* процессы в телах, т. е. такие явления, которые связаны с колоссальным количеством содержащихся в телах атомов и молекул. Но эти разделы физики, взаимно дополняя друг друга, отличаются различным подходом к изучаемым явлениям.

Термодинамика или общая теория теплоты является *аксиоматической* наукой. Она не вводит никаких специальных гипотез и конкретных представлений о строении вещества и физической природы теплоты. Ее выводы основаны на общих *принципах* или *началах*, являющихся обобщением опытных фактов. Она рассматривает теплоту как род какого-то внутреннего движения, но не пытается конкретизировать, что это за движение.

Молекулярная физика, напротив, исходит из представления об *атомно-молекулярном* строении вещества и рассматривает теплоту как беспорядочное движение атомов и молекул. Молекулярная физика в широком смысле слова изучает не только макроскопические явления. Она рассматривает также свойства и строение отдельных молекул и атомов. Но эти вопросы мы здесь затрагивать не будем. Они будут рассмотрены в другом разделе, а именно в атомной физике. Молекулярную физику часто называют также *молекулярно-кинетической теорией* строения вещества.

В 19 веке, когда существование атомов и молекул ставилось под сомнение, гипотетические методы молекулярно-кинетической теории не находили сочувствия среди тех физиков, которые отрицательно относились ко всяким гипотезам и основанным на них теоретическим построениям. В этих условиях строгое разграничение между термодинамикой и молекулярно-кинетической теорией было оправдано; надо было отделить достоверные факты от гипотез, хотя бы и в высшей степени правдоподобных. Но двадцатый век принес окончательные неопровержимые доказательства реальности атомов и молекул. Молекулярно-кинетическая теория в основном утратила гипотетический характер, который был присущ ей в начальный период своего развития. Гипотетический элемент в молекулярно-кинетической теории сохранился лишь постольку, по-

скольку ей приходится пользоваться упрощенными идеализированными молекулярными моделями, которые не полностью, а лишь частично передают свойства реальных тел. Применять такие модели необходимо либо из-за недостаточности наших знаний молекулярной структуры тел, либо для схематизации и упрощения явлений, без которых теоретическое изучение их было бы вообще невозможно. Поэтому отпала необходимость в том резком разграничении между термодинамикой и молекулярно-кинетической теорией, которое так строго проводилось на ранней стадии развития этих разделов физики. Наш курс мы начнем с аксиоматической термодинамики, но при ее изложении с самого начала будем привлекать и молекулярные представления.

Термодинамика является одной из важнейших частей физики. Ее выводы достоверны в той же мере, в какой достоверны аксиомы, на которых она построена. Эти выводы используются во всех разделах макроскопической физики: гидродинамике, теории упругости, аэродинамике, учении об электрических и магнитных явлениях, оптике и пр. Пограничные дисциплины — физическая химия и химическая физика — в значительной своей части занимаются приложениями термодинамики к химическим явлениям.

2. Термодинамика возникла в первой половине 19 века как теоретическая основа начавшей развиваться в то время теплотехники. Ее первоначальная задача сводилась к изучению закономерностей превращения тепла в механическую работу в тепловых двигателях и исследованию условий, при которых такое превращение является наиболее оптимальным. Именно такую цель преследовал французский инженер и физик Сади Карно (1796—1832) в сочинении «О движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу» (1824 г.), в котором впервые были заложены начатки термодинамики, хотя и сохранились старые ошибочные воззрения на теплоту как на какое-то невесомое вещество, которое не может быть ни создано, ни уничтожено. В дальнейшем термодинамика далеко вышла за пределы указанной технической задачи. Центр тяжести переместился в сторону изучения физических вопросов. Основным содержанием современной *физической термодинамики* является изучение закономерностей *тепловой формы движения материи* и связанных с ней физических явлений. Приложения к тепловым двигателям, холодильным установкам и прочим вопросам теплотехники выделились в самостоятельный раздел, называемый *технической термодинамикой*. В нашем курсе вопросы технической термодинамики практически будут привлекаться лишь для иллюстрации общих физических законов.

3. Тепловая форма движения материи — это *хаотическое движение* атомов и молекул макроскопических тел. Ее специфичность связана с необычайной колоссальностью чисел молекул и атомов во всяком макроскопическом теле. Так, в одном кубическом санти-

метре воздуха при нормальных условиях содержится около  $2,7 \times 10^{19}$  молекул. При тепловом движении молекулы сталкиваются между собой и со стенками сосуда, в который заключена система. Столкновения сопровождаются резкими изменениями величины и направления скоростей молекул. В результате возникает вполне беспорядочное движение, в котором с равными вероятностями представлены все направления скоростей молекул, а сами скорости меняются в широких пределах от очень малых до очень больших значений.

Чтобы получить предварительное представление о характере движения молекул газа, приведем некоторые результаты кинетической теории газов.

Средняя скорость теплового движения газовых молекул весьма велика. Для молекул воздуха она составляет при комнатной температуре почти 500 м/с, возрастая с повышением температуры. Столкновения между молекулами газа происходят чрезвычайно часто. Например, молекула воздуха при нормальной плотности успевает в среднем пройти всего около  $10^{-5}$  см от одного столкновения до следующего. Зная среднюю скорость молекулы, нетрудно подсчитать, что при нормальных температуре и плотности молекула воздуха за одну секунду испытывает до 5000 миллионов столкновений, причем число столкновений возрастает с увеличением температуры и плотности газа. Еще чаще сталкиваются молекулы внутри жидкостей, так как они распределены в пространстве значительно более тесно, чем молекулы газа. Помимо поступательного движения совершаются беспорядочные вращения молекул, а также внутренние колебания атомов, из которых они состоят. Все это создает картину чрезвычайно хаотического состояния, в котором находится совокупность громадного числа молекул газов, а также жидких и твердых тел. Такова природа теплоты с точки зрения молекулярно-кинетической теории строения вещества.

О тепловом движении можно говорить только в тех случаях, когда рассматриваемая физическая система является *макроскопической*. Не имеет смысла говорить о тепловом движении, когда система состоит из одного или нескольких атомов.

4. Термодинамика изучает только *термодинамически равновесные состояния* тел и *медленные процессы*, которые могут рассматриваться как практически равновесные состояния, непрерывно следующие друг за другом \*). (Понятие термодинамического равновесия дается в § 1.) Она изучает также *общие закономерности перехода* систем в состояния термодинамического равновесия. Круг задач молекулярно-кинетической теории значительно шире. Она изучает

---

\*) В начале 30-х годов возникла и стала развиваться *термодинамика неравновесных процессов*. Однако этот раздел физики мы здесь рассматривать не будем.

не только термодинамически равновесные состояния тел, но и *процессы в телах*, идущие с *конечными скоростями*. Та часть молекулярно-кинетической теории, которая изучает свойства вещества в состоянии равновесия, называется *статистической термодинамикой* или *статистической механикой*. Та же часть, в которой изучаются процессы в телах, идущие с конечными скоростями, называется *физической кинетикой*. Аксиоматическая термодинамика называется также *феноменологической* или *формальной*. Достоинством термодинамики является то, что ее выводы характеризуются большой общностью, так как они обычно получаются без использования упрощенных моделей, без чего не может обойтись молекулярно-кинетическая теория. Однако последняя, по крайней мере в принципе, позволяет решать и такие вопросы, теоретическое рассмотрение которых невозможно методами одной только аксиоматической термодинамики. Сюда относятся, например, выводы термического и калорического уравнений состояния вещества. Знание таких уравнений необходимо, чтобы придать общим выводам термодинамики законченный конкретный характер. Аксиоматическая термодинамика заимствует эти уравнения из опыта. Кроме того, опыты, поставленные в связи с различными проблемами молекулярной физики, показали, что принципы аксиоматической термодинамики не в такой степени незыблемы и универсальны, как это считали ее основоположники. Как и для большинства законов физики, область их применимости ограничена. Так, аксиоматическая термодинамика оставляет в стороне самопроизвольные нарушения состояний термодинамического равновесия или *флуктуации*, которые проявляются тем отчетливее, чем меньше размеры системы. Статистическая термодинамика охватывает и этот круг явлений, устанавливая тем самым границы применимости формальной термодинамики.

5. Мы изучаем молекулярную физику после классической механики. В этом содержится известная научно-педагогическая трудность. Молекулярная физика должна основываться на законах, которым подчиняются атомы и молекулы. Это законы *квантовой механики*, которые будут изучаться нами позднее. Без знания этих законов полное и строгое изложение современной молекулярной физики невозможно. Тем не менее, мы излагаем молекулярную физику после классической механики, и вот почему. Широкий круг макроскопических явлений обусловлен не столько деталями строения атомов и характером управляющих ими законов, сколько *необычайно большим числом* самих атомов в макроскопических системах. При изучении такого рода явлений знание квантовой механики не всегда обязательно. Правда, молекулярная физика, построенная на основе классической механики, охватывает не весь диапазон экспериментальных фактов. Квантовая природа атомов и молекул рано или поздно даст о себе знать, например, в вопросах о тепло-

емкости тел или в явлениях вблизи абсолютного нуля температуры. Но в этих случаях, по крайней мере для понимания самого основного и существенного, достаточно небольших предварительных сведений из квантовой физики, которые можно сообщить в ходе изложения. Систематическое же изложение квантовой механики, хотя бы и в элементарной форме, непосредственно после классической механики педагогически не оправдано. Начинаящий должен ознакомиться с широким кругом экспериментальных фактов, которые одни только могут по-настоящему убедить его в недостаточности классических представлений и необходимости введения представлений квантовых.

6. Изложению феноменологической термодинамики необходимо предпослать следующее замечание. Физики 18-го и отчасти первой половины 19-го века рассматривали теплоту как особое невесомое вещество, содержащееся в телах. Оно не может быть ни создано, ни уничтожено. Это гипотетическое вещество называлось *теплородом*. Нагревание тел объяснялось увеличением, а охлаждение — уменьшением содержащегося внутри них теплорода. Теория теплорода несостоятельна. Она не может объяснить простейшие явления, например, нагревание тел при трении. Нет необходимости рассматривать эту теорию. Мы упомянули о ней только потому, что терминология, употребляющаяся в учении о теплоте, исторически сложилась под влиянием теории теплорода. Основным понятием теории теплорода было *количество теплоты*. С точки зрения этой теории оно само собой понятно и не нуждалось в определении. Этим понятием пользуются и теперь, хотя оно неудачно, так как с ним ассоциируется неправильное представление о физической природе теплоты. Терминология всегда более живуча, чем физические представления, сменяющие друг друга. Физикам сплошь и рядом приходится пользоваться не вполне рациональной исторически сложившейся терминологией. Особо большой беды в этом нет, если только каждый термин понимать в смысле данного ему точного определения и не связывать с ним никаких представлений, которые не вытекают из этого определения. В учении о теплоте нет ничего более опасного, как отнести количество тепла к числу первоначальных понятий, не требующих определения. Термином «количество теплоты» можно пользоваться только при условии, что ему дано ясное и четкое определение, никак не связанное с представлениями теории теплорода. То же относится к таким понятиям, как *теплотемкость*, *скрытая теплота* и пр., которые наука получила в наследство также от теории теплорода.