

А. Пуанкаре

О попытках механического объяснения принципов термодинамики¹

Среди всех предпринимавшихся попыток соединить общие теории механики с фундаментальными принципами термодинамики наибольший интерес вызывает, несомненно, попытка Гельмгольца, изложенная в его мемуаре о статике моноциклических систем (Journal de Crelle, t. 97) и в мемуаре о принципе наименьшего действия (Journal de Crelle, t. 100). Предложенное в этих мемуарах объяснение показалось мне удовлетворительным в том, что касается обратимых феноменов.

Допускают ли необратимые феномены такое же чисто механическое объяснение; можно ли, например, представив, что мир состоит из атомов, а на эти атомы действуют силы притяжения, зависящие только от расстояний, объяснить, почему теплота никогда не может перейти от холодного тела к горячему? Я в это не верю, и хочу объяснить, почему теория прославленного физика не кажется мне применимой к феноменам этого рода.

Пусть состояние системы определяется некоторым количеством параметров p_a и пусть H обозначает кинетический потенциал этой системы. Тогда

$$q_a = \frac{dp_a}{dt}, \quad s_a = -\frac{dH}{dq_a}, \quad \frac{ds_a}{dt} + \frac{dH}{dp_a} = -P_a. \quad (1)$$

Если теперь положить

$$E = H + \sum s_a q_a,$$

где E — это энергия, то рассматривая E как функцию от s_a и p_a , получаем

$$\frac{dp_a}{dt} = \frac{dE}{ds_a}, \quad \frac{ds_a}{dt} = -\frac{dE}{dp_a} - P_a, \quad (2)$$

где P_a представляет собой слагаемые, возникающие из-за внешних сил (Journal de Crelle, t. 100, p. 221).

Для того, чтобы были возможны необратимые феномены, необходимо и достаточно, чтобы H содержала не только четные, но и нечетные степени величин q_a . Если в ее состав входят только

¹Sur les tentatives d'explication mécanique des principes de la Thermodynamique. Note de M. H. Poincaré // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 1889, t. 108, p. 550–553. Пер. с франц. В. В. Шуликовской

четные степени, то дифференциальные уравнения (1) и (2) не изменятся при замене t на $-t$, q_a на $-q_a$, s_a на $-s_a$; следовательно, они будут обратимы.

Каким образом можно ввести в выражение кинетического потенциала нечетные степени параметров q_a ? Гельмгольц показывает (Journal de Crelle, t. 100, p. 147), что это может произойти при наличии скрытых движений; последнее подтверждается, если вспомнить про один простой случай, когда уравнения движения произвольной системы относительно подвижных осей координат уже не будут обратимыми из-за слагаемых, возникающих благодаря силе Кориолиса.

Получим ли мы при этом удовлетворительное объяснение законов термодинамики, касающихся необратимых феноменов? никоим образом. Действительно, прежде всего речь идет об объяснении непрерывного увеличения энтропии.

Рассмотрим систему, свободную от всяких внешних воздействий; тогда P_a равны нулю и уравнения (2) сводятся к

$$\frac{dp_a}{dt} = \frac{dE}{ds_a}, \quad \frac{ds_a}{dt} = -\frac{dE}{dp_a}. \quad (3)$$

Более того, будет существовать некоторая функция S от s_a и p_a , которая будет все время возрастать — назовем ее энтропией.

Итак, всегда должно выполняться неравенство

$$\frac{dS}{dt} = \sum \left(\frac{dS}{dp_a} \cdot \frac{dE}{ds_a} - \frac{dS}{ds_a} \cdot \frac{dE}{dp_a} \right) > 0. \quad (4)$$

Возможно ли это неравенство?

Мы всегда можем предполагать, что система, оставаясь свободной от всяких внешних воздействий, подчиняется таким уравнениям связи, что ее энтропия достигает максимума.

Несложно привести примеры подобных систем.

Тогда максимум энтропии соответствует состоянию устойчивого равновесия.

Пусть s_a^0 и p_a^0 — значения параметров s_a и p_a , соответствующие данному максимуму. Всегда можно предположить, что при этих значениях S и E обращаются в нуль, потому что S и E определены с точностью до константы.

При этих значениях производные первого порядка функции S обращаются в нуль, поскольку S должна достигать максимума. Точно так же производные E обращаются в нуль, потому что этот максимум будет положением равновесия, и $\frac{ds_a}{dt}$, $\frac{dp_a}{dt}$ должны обращаться в нуль.

Если теперь разложить S и E по возрастанию степеней $s_a - s_a^0$ и $p_a - p_a^0$, то первыми слагаемыми, отличными от нуля, будут слагаемые второй степени. Если, более того, рассматривать значения s_a и p_a достаточно близкие к s_a^0 и p_a^0 , так что членами третьей степени можно было бы пренебречь, то функции S и E сведутся к двум квадратичным формам от $s_a - s_a^0$ и $p_a - p_a^0$.

Форма S будет отрицательно определена; действительно, она должна достигать своего максимума, равного 0 при

$$s_a = s_a^0, \quad p_a = p_a^0.$$

Форма E может быть определенной или неопределенной.

Выражение

$$\sum \left(\frac{dS}{dp_a} \cdot \frac{dE}{ds_a} - \frac{dS}{ds_a} \cdot \frac{dE}{dp_a} \right)$$

будет, таким образом, квадратичной формой относительно $s_a - s_a^0$ и $p_a - p_a^0$.

Для вычисления неравенства (4) необходимо, чтобы эта форма была положительно определена; однако легко убедиться, что это невозможно, если одна из двух форм S и E знакоопределена, а в нашем случае так и есть.

Поэтому мы должны сделать вывод, что два принципа возрастания энтропии и наименьшего действия (понимаемого в смысле Гамильтона) несовместны. Итак, если господин фон Гельмгольц с удивительной ясностью показал нам, что законы, касающиеся обратимых феноменов, вытекают из обычных уравнений динамики, то кажется вероятным, что нам придется искать другое объяснение необратимых феноменов и отказаться для этого от знакомых гипотез рациональной механики, из которых выводятся уравнения Лагранжа и Гамильтона.

Об одном возражении, касающемся кинетической теории газа²

В одном из своих мемуаров по динамической теории газа Максвелл приводит формулу адиабатического расширения газа, и его результат согласуется с экспериментальными данными. К сожалению, его расчеты неверны, и при исправлении допущенной им ошибки полного согласия с экспериментом уже не получится.

Сначала напомним его обозначения и результаты.

Рассмотрим элемент объема $d\tau$, содержащий N молекул; пусть $u + \xi$, $v + \eta$, $w + \zeta$ — составляющие скорости одной из этих молекул; здесь u, v, w — величины, одинаковые для всех N молекул, содержащихся в элементе $d\tau$, они выбираются таким образом, чтобы

$$\sum \xi = \sum \eta = \sum \zeta = 0.$$

Тогда вектор u, v, w представляет собой среднюю скорость различных молекул, содержащихся в элементе $d\tau$; это *видимая* скорость газа, то есть то, что называется *скоростью газа* в гидродинамике.

Тогда половина живой силы переноса различных молекул газа, содержащихся в $d\tau$, равна

$$\begin{cases} \Phi = \sum \frac{M}{2} [(u + \xi)^2 + (v + \eta)^2 + (w + \zeta)^2] = \sum \phi, \\ \phi = \frac{M}{2} [(u + \xi)^2 + (v + \eta)^2 + (w + \zeta)^2]. \end{cases} \quad (1)$$

Но Клаузиус показал, что это выражение не представляет собой теплоту, заключенную в данном эксперименте. Чтобы получить эту теплоту, нужно еще принять в расчет энергию колебаний различных атомов, из которых состоит каждая молекула. Чтобы учесть ее, надо допустить, что эта энергия колебаний, а следовательно, и полная энергия (то есть внутренняя теплота) пропорциональна энергии переноса, по крайней мере, если газ находится в состоянии видимого поля, то есть u, v, w равны нулю. Тогда

$$U = \beta \Phi.$$

Здесь U представляет полную энергию, Φ — энергию переноса, а β — числовой коэффициент, чье значение можно узнать из опыта.

²Sur une objection à la théorie cinétique des gaz. Note de M. H. Poincaré // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 1893, t. 116, p. 1017–1021. Пер. с франц. В. В. Шуликовской

Максвелл допускает, что если газ находится в видимом движении, то

$$\begin{cases} U = \frac{M}{2} \sum [(u + \xi)^2 + (v + \eta)^2 + (w + \zeta)^2 + (\beta - 1)(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)] = \sum \Theta, \\ \Theta = \frac{M}{2} [(u + \xi)^2 + (v + \eta)^2 + (w + \zeta)^2 + (\beta - 1)(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)]. \end{cases} \quad (2)$$

Я вынес M за знак \sum , поскольку предполагаю, что массы всех молекул одинаковы. Максвелл обозначает через Q произвольную функцию скоростей молекул, а через \bar{Q} — среднее значение этой функции внутри элемента объема, то есть

$$\bar{Q} = \frac{\sum Q}{N},$$

и приходит к следующему уравнению, которое он обозначает № 75 (Oeuvres complètes // Cambridge University Press, 1890, t. II, p. 56)

$$N \frac{\partial \bar{Q}}{\partial t} + \frac{d\xi \bar{Q} N}{dx} + \frac{d\eta \bar{Q} N}{dy} + \frac{d\zeta \bar{Q} N}{dz} = N \frac{\delta \bar{Q}}{\delta t}. \quad (75)$$

Производная $\frac{\partial \bar{Q}}{\partial t}$ относится к изменениям, которые претерпевает значение \bar{Q} , связанное с элементом объема, по предположению участвующим в явном движении газа. А $\delta \bar{Q}$ — это приращение \bar{Q} , возникающее из-за соударений молекул.

В этом уравнении Максвелл полагает (стр. 62) $Q = \Theta$, где Θ определено из уравнения (2), и после различных преобразований, пренебрегая некоторыми очень малыми членами, он находит закон адиабатического расширения в виде (стр. 65):

$$\frac{dp}{p} = \frac{2 + 3\beta}{3\beta} \cdot \frac{d\rho}{\rho}, \quad (108)$$

где p и ρ обозначают давление и плотность; эта формула согласуется с экспериментом.

Если бы вместо $Q = \Theta$ Максвелл положил $Q = \phi$, то он бы получил

$$\frac{dp}{p} = \frac{5}{3} \frac{d\rho}{\rho}. \quad (3)$$

Действительно, у нас

$$\delta \bar{\phi} = \delta \bar{\Theta} = 0,$$

потому что соударения не могут изменить живую силу переноса N молекул ни в абсолютном движении, ни в движении относительно их центра тяжести.

Формула (3) не согласуется с экспериментом, хотя ее так же легко можно вывести из уравнения (75) и, как мы сейчас увидим, проще, чем формулу (108).

Действительно, я утверждаю, что формула (75) справедлива только в том случае, когда Q зависит от $u + \xi, v + \eta, w + \zeta$, но не тогда, когда Q — какая-либо произвольная функция от u, v, w, ξ, η и ζ .

Рассмотрим два соприкасающихся элемента объема $d\tau$ и $d\tau'$, разделенных элементом поверхности $d\omega$, который можно считать плоским. Проследим за рассуждениями Максвелла на стр. 52. Он пытается оценить «то количество Q , которое переносится через эту плоскость» (“the quantity of Q transferred a cross the plane”), для чего рассматривает молекулы, пересекающие

элемент $d\omega$, и суммирует соответствующие значения Q . При этом предполагается, что значение Q , соответствующее некоторой молекуле, остается одним и тем же, когда эта молекула переходит из элемента $d\tau'$ в элемент $d\tau$. Это действительно так, если dQ зависит от $u + \xi, v + \eta, w + \zeta$, потому что движение молекулы прямолинейно и равномерно. Но если Q зависит от ξ, η и ζ , то это уже не выполняется. Действительно, вектор u, v, w — это скорость центра тяжести системы молекул, содержащихся в элементе $d\tau$. Отсюда следует, что значения u в $d\tau$ и b в $d\tau'$ не совпадают, ведь когда молекула переходит из $d\tau'$ в $d\tau$, $u + \xi$ не изменится, но u и, следовательно, ξ , поменяются.

Таким образом, Q должна зависеть от $u + \xi, v + \eta, w + \zeta$, так что можно положить $Q = \phi$, но не $Q = \Theta$. Формула (3) верна, а формула (108) — нет.

Таким образом, кинетическая теория в ее современном состоянии дает неточную формулу адиабатического расширения; действия, предпринятые Максвеллом для поиска точной формулы, оказались неверными.

Я воспользуюсь случаем, чтобы указать еще на одну ошибку, обнаруженную в том же мемюаре Максвелла; правда ее последствия менее серьезны.

Формула (43) на стр. 49 (*loc.cit.*)³ неправильно выводится из формулы (39) с предыдущей страницы. Вместо

$$\frac{\delta_1 \overline{\xi_1 V_1^2}}{\delta t} = \left(\frac{K_1}{2M_1^3} \right)^{\frac{1}{2}} M_1 N_1 A_2^3 (\overline{\xi_1 V_1^2} - \overline{\xi_1 V_1^2}),$$

следовало бы получить

$$\frac{\delta_1 \overline{\xi_1 V_1^2}}{\delta t} = \left(\frac{K_1}{2M_1^3} \right)^{\frac{1}{2}} M_1 N_1 A_2 \left[4\overline{\xi_1 V_1^2} - 2\overline{\xi_1^2} - 2\overline{\eta_1 \xi_1} - 2\overline{\zeta_1 \xi_1} - 2\overline{\xi_1 V_1^2} \right],$$

откуда, в предположении, что средние значения ξ_1, η_1, ζ_1 равны нулю вместо

$$\frac{\delta_1 \overline{\xi_1 V_1^2}}{\delta t} = -3 \left(\frac{K_1}{2M_1^3} \right)^{\frac{1}{2}} M_1 N_1 A_2 \overline{\xi_1 V_1^2},$$

надо было получить

$$\frac{\delta_1 \overline{\xi_1 V_1^2}}{\delta t} = -2 \left(\frac{K_1}{2M_1^3} \right)^{\frac{1}{2}} M_1 N_1 A_2 \overline{\xi_1 V_1^2}.$$

Оказывается, что значение коэффициента проводимости изменилось.

Максвелл находит

$$k = \frac{5}{3\gamma} \nu,$$

где k — коэффициент проводимости, ν — коэффициент вязкости, а γ — отношение двух особых видов теплоты.

Надо было получить

$$k = \frac{5}{2\gamma} \nu.$$

Согласно экспериментальным данным, проводимость воздуха равна $56 \cdot 10^{-6}$; ошибочные вычисления дают $54 \cdot 10^{-6}$; исправленные вычисления дали бы $81 \cdot 10^{-6}$.

³В упомянутом месте (лат.) — *Прим. пер.*

О кинетической теории газов⁴

В предыдущем сообщении я указал на недостатки в рассуждении, с помощью которого Максвелл пытается установить закон адиабатического расширения; но я не объяснил, какие изменения надо внести в это рассуждение, чтобы оно стало верным.

Вернемся к уравнению Максвелла (75):

$$N \frac{\partial \bar{Q}}{\partial t} + \frac{d}{dx} (\bar{\xi} \bar{Q} N) + \frac{d}{dy} (\bar{\eta} \bar{Q} N) + \frac{d}{dz} (\bar{\zeta} \bar{Q} N) = N \frac{\delta Q}{\delta t}.$$

Мы видим, что в этом уравнении можно положить

$$Q = \frac{M}{2} [(u + \xi)^2 + (v + \eta)^2 + (w + \zeta)^2] = \phi,$$

но нельзя положить

$$Q = (\beta - 1) \frac{M}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2).$$

Вместо этого обозначим через H энергию колебания молекулы, то есть живую силу, возникающую из-за наличия у ее атомов момента относительно ее центра тяжести, к которой добавляется потенциальная энергия, возникающая из взаимного притяжения этих атомов.

Хотя *среднее* значение H равно

$$(\beta - 1) \frac{M}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2),$$

мы имеем право положить $Q = H$; действительно, когда молекула переходит из элемента объема $d\tau$ в смежный элемент $d\tau'$, пересекая при этом разделяющий их элемент поверхности $d\omega$, то, как я объяснял в своем последнем сообщении, величина

$$(\beta - 1) \frac{M}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$$

изменяется, но значение H не изменится.

Поэтому ничего не мешает нам применить уравнение (75) к H или к

$$\phi + H.$$

Если бы законы соударений, которыми пользовался Максвелл в упомянутом мемуаре, были совершенно точными, мы бы получили

$$\delta\phi = \delta H = 0.$$

Отсюда бы вытекало, что при адиабатическом расширении среднее значение H не оставалось бы равным

$$(\beta - 1) \frac{M}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$$

и адиабатическое расширение подчинялось бы закону, который отличается от экспериментального.

⁴Sur la théorie cinétique des gaz. Note de M. H. Poincaré // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 1893, t. 116, p. 1165–1166. Пер. с франц. В. В. Шуликовской

Но мы можем предположить (что лучше согласиться с мыслью Максвелла), что эти законы всего лишь приближительны; тогда $\delta\phi$ не будет строго равно нулю; просто эта величина намного меньше, чем могла бы быть, например,

$$\delta \frac{M}{2} (u + \xi)^2.$$

Зато в точности выполняется равенство

$$\delta(\phi + H) = 0.$$

Отсюда, полагая в уравнении (75) $Q = \phi + H$, получаем

$$N \frac{\partial(\phi + H)}{\partial t} + \frac{d(\phi + H)\xi N}{dx} + \frac{d(\phi + H)\eta N}{dy} + \frac{d(\phi + H)\zeta N}{dz} = 0.$$

Это уравнение приведет нас к настоящему адиабатическому закону для газа, если в соответствии с принципом Больцмана–Максвелла допустить, что в результате соударений величина H колеблется вокруг

$$(\beta - 1) \frac{M}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2).$$