

ПРОГРАММА КЛАУЗИУСА И ПРОГРАММА МАКСВЕЛЛА В ОБЛАСТИ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ

М. А. ЕЛЪЯШЕВИЧ, Т. С. ПРОТЬКО [Минск]

Историко-методологический анализ подтверждает, что развитие физического знания на разных этапах осуществляется в определенных направлениях, обусловленных характером и содержанием некоторой совокупности представлений о свойствах исследуемых частей физической реальности. Отталкиваясь от этих представлений ученые ставят и решают задачи, определяющие направление их исследовательской деятельности [1].

Исследовательские программы играют важную роль в развитии физического знания. Поэтому изучение их динамики, особенностей и взаимосвязи различных программ — один из важных моментов в раскрытии закономерностей развития физики. Особый интерес вызывают при этом программы, лежащие в основе исследований, наиболее важных для того или иного этапа в истории физики. В классический период такое место занимали исследования по кинетической теории газов, которые первоначально сформировались как одно из направлений разработки теории тепла.

Уже в конце XVII в. наметились две конкурирующие программы исследования тепловых явлений. Согласно первой, теплоту рассматривали как внутреннее движение частичек тела, во второй — тепловые свойства тел объяснялись наличием в них особого рода вещества — теплорода. Модели, лежащие в основе этих программ, имели различное физическое и математическое содержание. Концепция теплорода, представляющая теплоту как особого рода жидкость, основывалась на соответствующих представлениях и уравнениях гидродинамики. Концепция теплоты как механического движения мельчайших частиц тела основывалась на законах аналитической механики. Однако несмотря на эти существенные различия, обе программы согласовывались с основными положениями механической картины мира. Поэтому не случайно сторонник теории теплорода Ж. Фурье назвал свое исследование «Аналитической теорией теплоты» по аналогии с «Аналитической механикой» Ж. Л. Лагранжа, а позднее Р. Клаузиус, сторонник кинетической теории, назовет свое трехтомное сочинение «Механическая теория тепла».

Во второй половине XVII в. победа «вещественной» программы в исследовании тепловых явлений была обусловлена тем, что она наиболее полно объясняла известные в то время экспериментальные результаты, ибо следствия, вытекающие из кинетической теории, не всегда находили экспериментальное подтверждение, как, например, пропорциональность теплоемкости тела его плотности¹. Последующее развитие физики, особенно экспериментальной, показало несостоятельность модели теплорода (опыты Б. Румфорда и Г. Дэви, работы Дж. П. Джоуля и О. Мейера).

Примерно с середины XIX в. повсеместное признание получают кинетические представления о теплоте. На их базе начинает формироваться молекулярно-кинетическая теория газов, сочетавшая принцип эквивалентности теплоты и работы с корпускулярной гипотезой о природе теплоты. Полученные на основе теории теплорода достижения — вывод С. Д. Пуассоном уравнения адиабатического процесса (что привело к объяснению скорости звука в газах), теория Сади Карно, аналитическая теория теплопроводности Фурье и т. д. — составили основу феноменологической термодинамики, которая в этот период была обособлена от молекулярно-кинетической теории.

Бурное развитие теплоэнергетики в первой половине XIX в., связанное с прогрессом парового двигателя, стимулировало новые тенденции в развитии физических исследований. В это время основное внимание уделяется изучению не отдельных форм движения, а их взаимным превращениям и переходам.

В начале 50-х годов начинается синтез феноменологической термодинамики и молекулярно-кинетической теории. Этот синтез, результатом которого явилось создание молекулярно-кинетической теории газов, статистической механики и термодинамики,

¹ В рассматриваемый период было распространено представление, что один неверный экспериментальный результат может опровергнуть всю гипотезу.

потребовал выдвижения новых исследовательских программ. Первая программа, отражающая победу молекулярно-кинетических представлений и их синтез с феноменологической термодинамикой, была создана немецким физиком Рудольфом Клаузиусом.

* * *

Первая попытка формулировки новой программы была сделана Клаузиусом в 1850 г. в его работе «О движущей силе теплоты и о законах, которые можно вывести отсюда для самого учения о теплоте» [2]. Клаузиус писал впоследствии об этой работе: «Я указал там, каким образом необходимо изменить фундаментальные понятия и все математическое обоснование теории тепла, если принять положение об эквивалентности тепла и работы, а также показал, что теорию Карно не следует целиком отбрасывать, а что ее можно обосновать на иного рода положении, которое допускает объединение основного положения Карно с положением об эквивалентности тепла и работы. Все это позволило построить основы новой теории, которую я развил специально для идеальных газов и насыщенных паров и получил ряд уравнений, имеющих общее значение»².

В 1857 г. Клаузиус опубликовал весьма важную статью «О роде движения, которое мы называем теплотой» [3]: с этой работы начинается развитие современной кинетической теории газов³. Ученый анализировал не только поступательное движение молекул газа: он указывал на возможность вращательного и колебательного движений, сказывающихся на «полной содержащейся в газе теплоте» и играющих «особенно существенную роль для газов сложного химического состава, для которых в молекуле имеется большое число атомов» [3, S. 355]. Клаузиус предполагает, что благодаря большому числу столкновений для молекул в среднем устанавливается определенное распределение энергий между поступательным и вращательным движениями и что «молекулы в отношении поступательного движения подчиняются обычным законам упругости» [3, S. 356]. Давление газа и его зависимость от объема и температуры Клаузиус рассчитывал, исходя из представлений об упругих ударах большого числа поступательно движущихся молекул о стенку.

Заметим, что уже в этой работе Клаузиус столкнулся с невозможностью применения законов механики для объяснения движения большого числа частиц. Чтобы разрешить возникшие трудности, он вводит в теорию вместо индивидуальных характеристик движения молекулы статистические средние величины. Однако отказаться от механического объяснения тепловых явлений Клаузиус не сумел: всю жизнь он оставался сторонником механической картины физической реальности, согласно которой действие механических законов универсально. Поэтому Клаузиус не может согласиться с тем, что для полного описания равновесного состояния молекул необходимо применение иных законов, основанных на вероятностных соображениях⁴. По этому поводу он пишет: «В действительности, разумеется, имеет место разнообразнейшее различие в скоростях отдельных молекул. Однако при расчетах можно всем молекулам приписать определенную среднюю скорость. Как ясно из последующих формул, эту среднюю скорость для получения одинакового давления нужно выбрать так, чтобы живая сила всех молекул при средней скорости была такой же, как и при действительно имеющихся скоростях» [3, S. 372]. Для Клаузиуса этот момент является чрезвычайно важным. Как он отметит в следующей своей работе, «движущуюся молекулу в этом случае можно рассматривать как точку» [6, S. 245] и применять для описания ее движения законы механики.

Работа Клаузиуса имела принципиальное значение. Впервые с единой точки зрения были описаны тепловые движения в твердом, жидком и газообразном состояниях, процессы испарения и давление насыщенных паров, выделение тепла при переходе из одного агрегатного состояния тела в другое, условия строгой справедливости закона

² Цит. по кн.: Гельфер Я. М. История и методология термодинамики и статистической физики. Т. 1. М.: Высш. школа, 1969, с. 193.

³ Название именно этой статьи Бруш взял для своей книги по истории кинетической теории газов в XIX в. [4].

⁴ Клаузиус всегда колебался в применении статистических законов для описания движения молекул. Распределение Максвелла по скоростям он использовал только один раз — в 1875 г. [5].

Мариотта и закона Гей-Люссака. Клаузиус вычислил среднюю скорость молекул кислорода, азота и водорода при температуре замерзания воды и получил значения 461, 492 и 1844 м/с соответственно.

Работа Клаузиуса вызвала ряд возражений. В частности, Х. Х. Д. Бейс-Баллот указывал, что высокая скорость молекул не соответствует наблюдаемым явлениям: медленной диффузии газов, медленному распространению дыма, существованию границы атмосферы. Продолжая развивать свою теорию, Клаузиус опровергает это возражение в работе, посвященной средней длине свободного пробега молекул газа [6]. В качестве основного параметра, характеризующего движение молекулы, исследователь избрал среднюю длину пути молекулы, или, по современной терминологии, среднюю длину свободного пробега. Клаузиус отмечал зависимость средней длины пути от средней скорости движения молекул. Он пишет: «Для нашего исследования особый интерес представляет лишь случай, когда скорости всех молекул в среднем одинаковы, в этом случае, рассматривая только среднюю скорость, мы можем принять проще — что все молекулы двигаются с одинаковой скоростью, и тогда получается следующий результат: средние длины пути для двух случаев, когда остальные молекулы либо двигаются с той же скоростью, как и рассматриваемые, либо покоятся, относятся как $\frac{3}{4} : 1$ » [6, S. 244].

Для того чтобы вычислить среднюю длину свободного пробега, Клаузиус ввел в теорию понятие о сфере действия молекул. Он указал, что при отсутствии химического сродства надо отличать два рода молекулярных сил: при сближении двух молекул сначала действует сила притяжения, которая уже на некотором расстоянии становится заметной и с уменьшением расстояния растет, а в момент, когда молекулы оказываются в непосредственной близости, возникает сила, которая стремится отдалить их друг от друга. В результате, при прицельных (по современной терминологии) расстояниях, больших, чем некоторое среднее расстояние ρ , будет происходить лишь искривление путей молекул, а при прицельных расстояниях, меньших, чем ρ , молекулы будут отскакивать друг от друга. Этот последний случай Клаузиус рассматривает как столкновение и определяет сферу действия молекулы как шар радиуса ρ , описанный вокруг центра тяжести молекулы. В дальнейшем Клаузиус находит среднюю длину свободного пробега — «среднюю длину пути между двумя столкновениями», выраженную через ρ и длину λ , равную расстоянию между ближайшими молекулами при равномерном их распределении в объеме газа.

Введение понятия длины свободного пробега позволило Клаузиусу рассмотреть с кинетической точки зрения явление теплопроводности в газах. В статье 1862 г. «О теплопроводности газообразных тел» [7] Клаузиус в целом верно установил наиболее характерные особенности теплопроводности газов. Однако расчетные данные не удалось подтвердить данными опыта. Более или менее удовлетворительно подтверждались лишь относительные значения коэффициента теплопроводности, однако и это рассматривалось как основное подтверждение главных положений теории.

В упомянутой выше статье, которая вышла уже после знаменитой работы Максвелла «Пояснения к динамической теории газов», Клаузиус, анализируя причины изменения движения молекул, определяет их как закономерные и случайные. И хотя закономерные различия «наиболее существенны при рассмотрении теплопроводности», «чтобы получить действительные движения, нужно было бы учесть случайные различия» [7, S. 17].

Мы уже отмечали, что еще в работе 1857 г. Клаузиус использовал вероятностные идеи: каковы бы ни были отдельные движения атомов и молекул, в окончательные результаты будут входить статистические средние величины. Однако эти идеи у Клаузиуса не получают развития: «при исследовании совокупного действия большого числа молекул можно пренебречь неправильностями, имеющими место при отдельных столкновениях, и принять, что по отношению к поступательному движению молекулы следуют общим законам упругости» [3, S. 356]. Вводя вероятностные предположения в кинетическую теорию, Клаузиус считал их только очевидными и более удобными математическими приемами, существенно упрощающими расчет движений большого числа частиц. Видимо, поэтому, приводя окончательную формулу для средней длины свободного пробега, Клаузиус не счел нужным дать основанный на вероятностных соображениях вывод значения коэффициента, а просто включил в конечный результат

это значение — $\frac{3}{4}$. В своих ранних работах Клаузиус не видел существенных различий между микро- и макропроцессами: для него все явления природы подчинялись механическим законам. «Поэтому мы можем при выводе общих формул полностью отвлекаться от случайных различий. Только при численных расчетах нужно их учитывать, так как ... скорости и зависящие от них величины ... в действительности имеют различные значения» [7, S. 18].

Таким образом, основные положения исследовательской программы, выдвинутой Клаузиусом, могут быть сформулированы следующим образом: 1) молекулярное движение имеет хаотический характер; 2) все тепловые явления в газах можно объяснить движением молекул, рассматриваемых в качестве упругих шаров; 3) основным параметром такого движения является расстояние, которое молекула пройдет до столкновения, — длина свободного пробега; 4) в силу большого числа столкновений нужно говорить о средних значениях величин, характеризующих движение молекул: длины свободного пробега, скорости и т. д.; 5) отклонения от средних значений несутся при рассмотрении явлений переноса.

Отметим, что данная модель предполагала газ идеальным, без учета молекулярного взаимодействия. В 1870 г. Клаузиус предложил теорему вириала [8], воспользовавшись которой И. Ван-дер-Ваальс в 1873 г. вывел уравнение состояния неидеальных газов. И хотя первые попытки применения теоремы вириала к реальным газам были неудачны, теория, разработанная И. Ван-дер-Ваальсом, дала возможность получить первые приближенные численные значения характеристик молекул газа.

Реализация программы Клаузиуса завершилась созданием кинетической теории газов на механической основе, не содержащей современных представлений о специфике микропроцессов. Вместе с тем она имела большое методологическое значение.

Исследования Клаузиуса оказали также значительное влияние на формирование интереса Максвелла к кинетической теории газов. Именно после ознакомления с опубликованным в феврале 1859 г. в журнале «Philosophical Magazine» английским переводом работы Клаузиуса [6] Максвелл занялся этой теорией.

* * *

В исследованиях Максвелла по кинетической теории газов можно выделить два этапа: первый связан с разработкой Максвеллом программы, сформулированной Клаузиусом, второй — с выработкой собственной программы исследований⁵.

К первому этапу относится самая известная работа Максвелла «Пояснения к динамической теории газов», доложенная им 21 сентября 1859 г. на ежегодном заседании Британской ассоциации по развитию науки [10]. В докладе центральное место занимает рассмотрение явлений переноса с помощью представлений о средней длине свободного пробега: диффузии, внутреннего трения, теплопроводности. Развивая идеи Клаузиуса, Максвелл создает первую единую теорию всех трех процессов переноса. (Заметим, что в работах Клаузиуса этого периода была только качественно объяснена медленность диффузии — теплопроводность и внутреннее трение Клаузиус рассмотрел позже.)

Максвелл поставил под сомнение только одно положение из выдвинутой Клаузиусом программы. По его мнению, следовало учитывать тот факт, что ни одно значение скорости не может быть привилегированным или запрещенным: значения скорости молекул располагаются в интервале от 0 до ∞ . При этом важно, что каждый газ, предоставленный самому себе, приходит в конце концов в стационарное состояние, в котором устанавливается определенное распределение скоростей между молекулами, постоянное во времени. Средние значения физических величин должны вычисляться обязательно с учетом этого распределения, которое характеризуется особой функцией — функцией распределения. С помощью этой функции Максвелл получает важные для рассмотрения явлений переноса новые результаты: число частиц со скоростями, лежащими в определенном интервале, средние значения скорости и квадрата скорости, длины свободного пробега двух родов частиц в смеси газов и т. д. С помощью полученного уравнения для коэффициента внутреннего трения Максвелл определил численное значение длины свободного пробега. Если Клаузиус в своей работе показал, что

⁵ Подробнее о вкладе Максвелла в развитие молекулярной физики и статистических методов см. [9].

длина свободного пробега l отличается от диаметра молекулы не больше чем на два порядка и поэтому является величиной много меньшей, чем наблюдаемые расстояния, то Максвелл получает, используя данные Дж. Г. Стокса из опытов с воздухом, величину l , равную $1/447\ 000$ дюйма ($5,68 \cdot 10^{-6}$ см), имеющую правильный порядок. Он также указывает, что «каждая частица испытывает 8 077 200 000 столкновений в секунду» [10, с. 203]. Введение понятия числа столкновений и его количественная оценка имели принципиальное значение для дальнейшего развития молекулярно-кинетической теории газов.

Основной целью этой работы Максвелла не являлось установление статистических законов. Видимо, поэтому вывод функции распределения основывался на неочевидном допущении о статистической независимости распределения скоростей молекул по взаимно перпендикулярным направлениям и не являлся строгим. Однако уже в этой работе Максвелл обращает внимание на необходимость развития статистических методов, так как «этим будет создана важная физическая аналогия, которая может привести к более правильному познанию свойств материи» [10, с. 187]. Максвелл не только указывает на необходимость создания новой — статистической — модели молекулярных процессов. Он создает первый вариант такой модели, основанный на использовании функции распределения при рассмотрении тепловых явлений в газах.

Функция распределения содержала в себе возможность принципиально нового подхода к объяснению явлений в газах. Однако первоначально она вызвала небольшой интерес: описание движения молекул, введенное Максвеллом, игнорировалось подавляющим большинством исследователей. Основная критика этого описания, исходившая от Клаузиуса, касалась правильности применения сферически симметричной функции распределения к явлениям переноса. В работе [7] 1862 г. Клаузиус развивает собственную теорию теплопроводности, учитывающую дополнительную кинетическую энергию, связанную с движением частиц в направлении градиента температуры со средней скоростью, найденной без функции распределения.

Безразличие большинства исследователей тепловых явлений в газах к функции распределения становится вполне объяснимым, если учесть, что само понятие функции распределения ставило под сомнение универсальность механических законов. Максвелл показал, что «скорости распределяются между частицами по тому же закону, по которому распределяются ошибки между наблюдениями в теории „метода наименьших квадратов“» [10, с. 192]. Заметим, что в этот период методы теории вероятностей применялись в основном только при описании социальных процессов, а в физике использовались весьма ограниченно. Кроме того, функция распределения в то время не могла быть проверена экспериментально⁶.

Идеи Максвелла получили распространение в связи с вытекающим из теории «крайне поразительным» выводом о независимости коэффициента внутреннего трения от плотности газов. Впоследствии, в 1890 г., в рецензии на только что вышедшее двухтомное издание научных статей Максвелла Рэлей писал: «Во всей области науки нет более красивого и многозначительного открытия, чем неизменность вязкости газа при всех плотностях. Максвелл предвидел теоретически и затем проверил экспериментально, что задерживающее влияние на тело, колеблющееся в ограниченном пространстве, одинаково при атмосферном давлении и в лучшем вакууме, достигаемом обычным воздушным насосом» [12, р. 26]. Экспериментальное определение коэффициента внутреннего трения воздуха было выполнено в Германии О. Мейером, который в работе «О внутреннем трении газа» пришел к выводу, что «коэффициент трения с уменьшающейся плотностью изменяется гораздо меньше, чем последняя. Поэтому закон Максвелла, во всяком случае приближенно, справедлив» [13, S. 583]. Максвелл также сам предпринял ряд опытов по проверке этого закона, результаты которых он изложил в работе «О вязкости или внутреннем трении воздуха и других газов» [14].

Дальнейшие исследования в области кинетической теории газов заставляют Максвелла отказаться от еще одного положения в модели Клаузиуса. В 1866 г. Максвелл представляет в Королевское общество новую, самую важную и самую большую

⁶ Экспериментальное подтверждение закона распределения было получено лишь в 20-х годах нашего столетия на основе развития вакуумной техники (см. подробнее [11]).

по объему работу по кинетической теории — «Динамическую теорию газов» [15], в которой дает более общую теорию процессов переноса, уже не основанную на представлении о средней длине свободного пробега.

Максвелл предполагает, что основными характеристиками микропроцессов являются не расстояния, которые молекулы пройдут до столкновения, а параметры столкновений, характеризующиеся изменением величины и направления скоростей молекул и расстоянием, на которое приблизились бы молекулы при отсутствии взаимодействия (прицельное расстояние). Для того чтобы лучше выделить сам процесс столкновения, Максвелл «намерен рассмотреть молекулы газа не как упругие шары определенного радиуса, а как малые тела или группы меньших молекул⁷, отталкивающиеся друг от друга с силой, направление которой всегда проходит близко к центрам тяжести молекул и величина которой описывается весьма близко некоторой функцией от расстояния между центрами тяжести». Максвелл далее отмечает: «Я произвел это видоизменение теории в результате многих моих опытов по вязкости воздуха при различных температурах и вывел из этих опытов, что отталкивание обратно пропорционально пятой степени расстояния» [15, р. 29]. Вводя представление о молекулах как о центрах сил, Максвелл считает, что он упрощает теорию, так как, если предположить, что молекулы «являются малыми твердыми телами определенной формы..., мы должны принять новую совокупность сил, связывающих вместе части этих малых тел, и, таким образом, ввести молекулярную теорию второго порядка» [15, р. 33].

Максвелл разрабатывает новый метод исследований, состоящий в нахождении средних значений некоторых «функций от скорости всех молекул данного рода внутри элемента объема». Максвелл выделяет для таких молекул три типа средних (α), (β) и (γ), где (α) — средние значения линейных функций от составляющих скорости ξ , η , ζ по координатным осям, (β) — средние значения квадратичных («двумерных») функций от ξ , η , ζ (например, ξ^2 , $\xi\eta$), (γ) — средние значения кубических («трехмерных») функций от ξ , η , ζ (например, ξ^3 , $\xi\eta^2$). Подобные средние встречаются в теории диффузии (тип (α)), давления газа и внутреннего трения (тип (β)) и теплопроводности (тип (γ)).

Применение этого метода для решения различных задач молекулярно-кинетической теории газов давало хорошие результаты⁸. В 1873 г. Максвелл опубликовал работу [16] в связи с опытами И. И. Лошмидта по определению коэффициентов взаимной диффузии для 10 пар газов. Приведенные расчеты были основаны на модели столкновения упругих шаров «с использованием, однако, методов моей работы по динамической теории газов („Phil. Trans.“, 1866), скорее, чем методов моей первой работы в „Phil. Mag.“, 1860, которые более трудны для применения» [16, р. 345]. Исходя из опытных данных Лошмидта, Максвелл определил средние длины свободного пробега для ряда газов при нормальных условиях, диаметры молекул этих газов, число молекул в см³ (число Лошмидта) и т. д. с высокой для того времени точностью.

Если в работе 1859 г. функция распределения играла вспомогательную роль — с ее помощью Максвелл получал только более точные значения параметров, характеризующих явления переноса, то в работе 1866 г. она занимает одно из центральных мест. Поэтому Максвелл считает необходимым дать новое, более строгое доказательство закона распределения молекул по скоростям. Этому вопросу он посвящает специальный раздел — «Об окончательном распределении скоростей между молекулами двух систем, действующих друг на друга согласно любому силовому закону».

В работе «Механическая теория тепла», вышедшей в 1881 г., уже после смерти Максвелла, в разделе «Кинетическая теория газов», Клаузиус, анализируя распределение Максвелла, указывает на то, что его «не следует рассматривать в качестве такого закона, который при всех условиях точно соответствует действительности» [18, с. 72]. Причину этого Клаузиус видит в том, что «вывод этого закона основан на допущении, что составляющие движения, взятые по трем взаимно перпендикулярным направлениям координат, независимы друг от друга, и исходной точкой его вывода является рассмотрение поведения твердых упругих шаров, у которых указанное допущение выпол-

⁷ Здесь речь идет о составляющих молекулу атомах.

⁸ Л. Больцман в своих широко известных исследованиях, обобщенных в «Лекциях по теории газов» [17], пользовался методом, предложенным Максвеллом.

няется. В противовес этому я позволю себе отметить..., что отношение молекул друг к другу, хотя и схоже с отношением друг к другу твердых упругих шаров, но не вполне тождественно с ним» [18, с. 71]. Такая критика вывода закона распределения указывает на то, что, по-видимому, Клаузиус не был знаком с последующими работами Максвелла, так как уже в работе 1866 г. Максвелл дает доказательство, не связанное с механической моделью упругих шаров.

Основу нового доказательства составляло условие равенства числа прямых и обратных процессов для каждого рода столкновений, получившее впоследствии название принципа детального равновесия. Доказательство, данное для молекул, представленных как центры сил отталкивания, не зависело от природы взаимодействия молекул, как и «все результаты, относящиеся к окончательному распределению скоростей». Максвелл отмечает, что необходимо, чтобы молекулы испытали большое число столкновений, так как только в этом случае достигается «окончательное распределение скоростей».

Максвелл отвечает на замечания Клаузиуса относительно возможности применения функции распределения к процессам переноса. Он находит вид функции для случая, когда распределение скоростей будет различным в положительном и отрицательном направлениях. Желая сконцентрировать внимание на сути метода, а не на его приложениях, Максвелл отмечает, что «в большинстве действительных случаев можно считать отступления от симметрии очень малыми» [15, р. 46].

Очень большое методологическое значение имело введение нового понятия — времени релаксации упругой силы. Максвелл показывает, что установление равновесия происходит не мгновенно, а за определенное время, которое в газах «очень малая доля секунды и не может быть легко определено экспериментально» [15, р. 21]. Из результатов своих опытов по вязкости воздуха Максвелл находит значение времени релаксации, равное $\frac{1}{5\ 099\ 100\ 000}$ с (т. е. $2 \cdot 10^{-10}$ с), отмечая, что это время «исключительно мало» [15, р. 71]. В дальнейшем Максвелл конкретизирует и развивает это понятие, которое становится неотъемлемой частью сформулированной им программы.

В 1877 г. в рецензии [19] на небольшую книгу Уотсона «Трактат о кинетической теории газов» Максвелл дал развернутое описание введенного им метода исследования. Отмечая, что имеются два метода определения состояния сложных материальных систем — строгий динамический метод, основанный на законах механики, и «другой метод, который можно назвать статистическим на основе его аналогии с методами, применяемыми при рассмотрении флуктуаций народонаселения», Максвелл отдает предпочтение статистическому методу. Он следующим образом описывает его особенности: «Мы разделяем нашу систему тел на группы согласно их местонахождению, скорости или другому их свойству. Мы обращаем наше внимание не на сами тела, а на число тел, относящихся в любой момент к определенной группе. Это число, разумеется, подвергается изменениям вследствие того, что тела входят в группу или покидают ее. Мы должны исследовать условия, при которых это происходит, и при этом следить за телами согласно динамическому методу. Но как только процесс закончился, т. е. когда тело вошло в группу или оставило ее, мы перестаем следить за телом. Если оно опять появится перед нами, мы будем рассматривать его как новое тело, подобно тому, как вертушка на выставке считает входящих посетителей независимо от того, что они делали или будут делать, или от того, проходили ли они через вертушку ранее.

Тела можно группировать по области пространства, по скоростям или другими способами, например рассматривать пары тел, расстояния между которыми лежат в определенных пределах.

Предметом исследования статистическим методом является вероятное число тел в каждой группе» [19, р. 242].

Таким образом, Максвелл полностью отходит от выдвинутой Клаузиусом программы: предметом исследования у Клаузиуса являлось механическое движение отдельных молекул.

В 1871 г. вышло первое издание учебника Максвелла «Теория теплоты» [20], где Максвелл обобщил большой теоретический и экспериментальный материал, стараясь изложить его сжато, в элементарной форме, без применения высшей математики. В этой работе впервые на примере знаменитого демона — существа «со столь изощрен-

ными способностями, что оно было бы в состоянии следить за каждой отдельной молекулой во всех ее движениях», показана статистическая природа второго начала термодинамики. В 1867 г. в письме к П. Тэту Максвелл отмечал, что «второе начало термодинамики применимо только к системе, состоящей из большого числа молекул, и может нарушаться отдельными молекулами» [21, p. 214].

Следует отметить, что все работы Максвелла по кинетической теории органически связаны между собой. Дополняя друг друга, они отражают глубину проникновения Максвелла в сущность исследуемых явлений. Так, «демон»⁹, с одной стороны, для своих действий нуждается в наличии молекул с различными скоростями, с другой — благодаря «демону» становится очевидным наличие функции распределения. Рассмотрение явлений переноса также невозможно без функции распределения.

Очень важным этапом в формировании новых взглядов на природу микропроцессов были две последние работы Максвелла, написанные в 1879 г.: «О теореме Больцмана о среднем распределении энергии в системе материальных точек» [23] и «О напряжениях в разреженных газах, возникающих из-за неравенства температуры» [24]. Вторая из этих работ посвящена теории процессов переноса в разреженных газах. Она положила начало развитию теории неоднородных разреженных газов. В добавлении к основному тексту статьи Максвелл дал эффективный метод применения сферических функций в теории газов, которым в дальнейшем пользовался Л. Больцман. Кроме разработки специальных вопросов, связанных со взаимодействием разреженного газа с поверхностью, Максвелл уделил внимание дальнейшему развитию понятий времени релаксации и длины свободного пробега молекулы. При гипотезе, что столкновения между молекулами схожи со столкновениями между «твердыми, упругими» шарами, Максвелл получает формулу, связывающую среднюю длину свободного пробега с величиной λ , «которая может быть определена как расстояние, проходимое молекулой с ее средней скоростью за время релаксации среды». Максвелл подчеркивает: «Если сила между молекулами предполагается непрерывной функцией расстояния, то средний путь молекулы уже не имеет определенного смысла и мы должны вернуться к величине λ , определенной выше» [24, p. 673]. Таким образом, очевидно, что понятие длины свободного пробега, которым широко пользовался Клаузиус, применимо только для механической модели взаимодействия молекул, тогда как время релаксации является универсальной характеристикой системы движущихся молекул.

Существенно, что Максвелл пытается полностью освободить развиваемую им теорию от характеристик, связанных с применением механической модели. Он отмечает, что предыдущие исследования в данной области основывались на двух предположениях: «время, в течение которого частица сталкивается с другими частицами, очень мало по сравнению со временем, в течение которого нет ощутимого взаимодействия между этой частицей и другими частицами»; «временем, в течение которого частица одновременно находится на расстоянии молекулярного взаимодействия более чем с одной частицей, можно пренебречь». Эти ограничения, пишет Максвелл, «не применимы в теории равновесия температуры в жидкостях и твердых телах, так как в этих телах частицы никогда не свободны от действия соседних частиц». И хотя в исследованиях Больцмана и Г. В. Уотсона «трудно, если не невозможно, проследить», где используются эти условия, их присутствие при постановке задачи «не может не оставить в сознании читателя впечатления соответствующего ограничения общности решения». По мнению Максвелла, «единственным предположением, которое необходимо для прямого доказательства, является допущение того, что система, если она представлена самой себе в ее действительном состоянии движения, рано или поздно пройдет через каждую фазу, которая согласуется с уравнением энергии» [23, p. 713—714].

Таким образом, Максвелл постулировал, что механическая система, определенная с помощью обобщенных координат и импульсов, рано или поздно пройдет все точки фазового пространства, соответствующие постоянной энергии, и поэтому можно усреднять по всем фазам для вычисления статистических характеристик некоторого состояния. Эта идея Максвелла имеет прямое отношение к «эргодической гипотезе». Фактически Максвелл предложил «эргодическую гипотезу» для механических систем, име-

⁹ Отметим, что термин («демон»), предложенный У. Томсоном, Максвеллу не нравился. Он предлагал использовать термин «valve» (клапан) (см. подробнее [22]).

ющих постоянную энергию, но способных взаимодействовать со своим окружением, в частности со стенками сосуда. Однако он не требовал, чтобы это взаимодействие на микроскопическом уровне было случайной природы.

Для изложения своего доказательства теоремы о среднем распределении энергии Максвелл вводит новые понятия: «фаза системы», «степени свободы молекул» (вместо «переменные» у Больцмана), ставшие общепринятыми.

Следует отметить, что в их работе статистические методы были обобщены и применены к произвольным системам взаимодействующих частиц, а не только к газам, что подготовило исследования Гиббса по статистической механике.

Результатом исследований Максвелла в области молекулярной физики явились создание и частичная реализация новой исследовательской программы, в основу которой было положено представление о статистическом характере движения молекул. Эта программа имела существенное отличие от всех упомянутых выше программ в области молекулярной физики и термодинамики; она требовала пересмотра системы общих представлений о физической реальности. Максвелл доказал, что описание движения микрочастиц-молекул отлично от описания поведения видимых предметов: кроме механических для описания движения молекул необходимо привлекать вероятностные законы, которые являются в этом случае основными.

* * *

Во второй половине XIX в. для исследования свойств газов были сформулированы две исследовательские программы, связанные с именами Клаузиуса и Максвелла. Источником для формирования этих программ послужили одинаковые предпосылки — представления о теплоте как о механическом движении частичек тела. Обе программы опирались на один и тот же экспериментальный материал. Сравнивая значение исследований Клаузиуса и Максвелла в развитии основных представлений молекулярной физики, сошлемся на высказывание об этом Дж. Гиббса: «Читая Клаузиуса, кажется, что мы читаем механику; читая Максвелла и многие, наиболее ценные работы Больцмана, мы скорее читаем о теории вероятностей. Нет сомнения, что более общий способ рассмотрения проблем молекулярной физики, предложенный Максвеллом и Больцманом, позволил им в некоторых случаях получать более удовлетворительный и полный ответ, даже для тех вопросов, которые с первого взгляда кажутся не нуждающимися в таком широком рассмотрении» [25, p. 148].

Литература

1. *Степин В. С.* Становление научной теории (Содержательные аспекты строения и генезиса теоретических знаний физики). Минск: Изд-во БГУ, 1976; *Степин В. С.* Структура и эволюция теоретических знаний.— В кн.: Природа научного познания. Минск: Изд-во БГУ, 1979.
2. *Clausius R.* Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen.— Ann. d. Phys., 1850, B. 79.
3. *Clausius R.* Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen.— Ann. d. Phys., 1857, B. 100.
4. *Brush S. G.* The Kind of Motion we call Heat: A History of Kinetics, Theory of Gases in the 19th Century. Book 1. Physics and the Atomists. Book 2. Statistical Physics and Irreversible Processes.— Amsterdam — N. Y. — Oxford: North-Holland, 1976.
5. *Clausius R.* Ueber den Satz vom mittleren Ergal und seine Anwendung auf die Molecularbewegung der Gases.— Ann. d. Phys., 1876, Ergänzungsband 7, S. 215.
6. *Clausius R.* Ueber die mittlere Länge der Wege, welche bei Molecularbewegung gasförmigen Körper von den einzelnen Moleculen zurückgelegt werden, nebst einigen anderen Bemerkungen über die mechanischen Wärmetheorie.— Ann. d. Phys., 1858, B. 105.
7. *Clausius R.* Ueber Wärmeleitung gasförmiger Körper.— Ann. d. Phys., 1862, B. 115.
8. *Clausius R.* Ueber einen auf die Wärme anwendbaren mechanischen Satz.— Ann. d. Phys., 1870, B. 141.
9. *Ельяшевич М. А., Протьюко Т. С.* Вклад Максвелла в развитие молекулярной физики и статистических методов— УФН, 1981, т. 135.
10. *Максвелл Д. К.* Пояснения к динамической теории газов.— В кн.: Основатели кинетической теории материи. М.—Л.: ОНТИ, 1937.
11. *Разоренов Г.* Экспериментальное исследование распределения скоростей молекул.— УФН, 1928, т. 8.
12. *Lord Rayleigh.* The Scientific Papers of James Clerk Maxwell.— Nature, 1890, v. 43.

13. Meyer O. E. Uber die innere Reibung der Gase.— Ann. d. Phys., 1865, B. 125.
14. Maxwell J. C. The Bakerian Lecture.— On the Viscosity or Internal Friction of Air and other Gases.— The Scientific Papers of James Clerk Maxwell (SP). V. II. Paris: Hermann, 1927.
15. Maxwell J. C. On the Dynamical Theory of Gases.— SP, v. II.
16. Maxwell J. C. On Loschmidt's Experiments on Diffusion in Relation to the Kinetic Theory of Gases.— SP, V. II.
17. Больцман Л. Лекции по теории газов. М.: ГИТТЛ, 1933.
18. Клаузиус Р. Кинетическая теория газов.— В кн.: Основатели кинетической теории материи. М.— Л.: ОНТИ, 1937.
19. Maxwell J. C. The kinetic Theory of Gases.— Nature, 1877, v. 16.
20. Maxwell J. C. Theory of Heat. London Longmans, Green and Co, 1871.
21. Knott C. G. Life and Scientific Work of Peter Guthrie Tait. Cambridge: Cambr. Univ. Press., 1911.
22. Heimann P. M. Molecular Forces Statistical Representation and Maxwell's «Demon».— Stud. Hist. Phil. Sci., 1970, v. 1.
23. Maxwell J. C. On Boltzmann's Theorem on the Average Distribution of Energy in a System of Material Points.— SP, v. II.
24. Maxwell J. C. On Stresses in Rarified Gases Arising from Inequalities of Temperature.— SP, v. II.
25. Klein M. J. Gibbs on Clausius.— Historical Studies in Phys. Sci./Ed. Mc-Cormmach. Philadelphia, 1969, v. 1.

ПЕТЕРБУРГСКИЙ МАСТЕР КНИГИ Г. Н. СКАМОНИ

Е. Л. НЕМИРОВСКИЙ

В первые десятилетия пореформенного периода значительно возрос общий уровень экономического развития России. Развивается единый национальный рынок, увеличивается торгово-промышленное население. Рост капиталистических отношений вызвал к жизни оживление в издательском деле, способствовал бурному росту периодической печати, и прежде всего тонкой иллюстрированной периодики. В 70—80-х годах количество иллюстрированных журналов растет с каждым годом. Успех журналов «Всемирная иллюстрация» (основан в 1869 г.) и «Нива» (основан в 1870 г.) вызвал к жизни «Иллюстрированную неделю», «Живописное обозрение», «Россию», «Иллюстрированный вестник», «Родину» и др. В течение 1870—1889 гг. в Петербурге возникло 28 иллюстрированных журналов, в Москве — 10, в провинции — 5.

Таковы были обстоятельства, создавшие объективные условия для усиленных исследовательских поисков в области репродукционных процессов, ибо стародавняя ксилография и дорогостоящая гравюра на меди и стали уже не отвечали потребностям времени.

Репродукционными процессами занимались многие. Среди них заведующий фотографическим заведением Генерального штаба Кузьма Данилович Низовский, усовершенствовавший фототипию; Владислав Яковлевич Рейнгардт, открывший в 1870 г. в Петербурге на Большой Морской первое в России «светопечатное заведение». Попыты в этой области проводило и основанное в конце ноября 1854 г. Военно-топографическое бюро Генерального штаба, где работали штабс-капитан Н. А. Сытенко, студент Академии художеств Ф. Богдан и другие новаторы.

Значительный вклад в становление и развитие репродукционно-полиграфических процессов в России сделал Георгий Николаевич Скамони (1835—1907). Он родился в Юрьбурге. В молодости был литографом и рисовальщиком и достиг на этом поприще значительных успехов. В 1852 и 1853 гг. был удостоен Юрьбургским политехническим институтом двух серебряных медалей и почетных дипломов «за представленные им рисунки» (биографические сведения о Г. Н. Скамони см. в [1]).

В 1863 г., 28-летним молодым человеком, Скамони приехал в Петербург и с тех пор жил в России. С 16 мая 1863 г. он состоял на службе в лучшей и крупнейшей петербургской типографии — Экспедиции заготовления государственных бумаг. Первые его работы здесь относились к микрорепродуцированию. Большинство таких изданий печатается не с набора, как ранее, а с форм, изготовленных фотомеханическим