А. В. Кочетков
П. В. Федотов

2018

Молекулярно-фотонная теория газов

Монография

МИР НАУКИ
ИЗДАТЕЛЬСТВО

УДК 533
ББК 22.31
К 55

Рецензент(ы): Челпанов Игорь Борисович – доктор технических наук, профессор, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики.

Кочетков, Андрей Викторович
Федотов, Петр Викторович
К 55 Молекулярно-фотонная теория газов. Монография – М.: Мир науки, 2018. – Режим доступа: http://izd-mn.com/PDF/09MNNPM18.pdf – Загл. с экрана.

ISBN 978-5-9907105-4-2

Авторами проводится исследование с целью построения новой теории молекулярной физики, основываясь не только на источники по физике, но и с учетом современных представлений о моделях развития науки, научных направлений и физических теорий. Суть предлагаемых авторами нововведений улучшенной теории молекулярной физики можно выразить несколькими словами: в молекулярной физике необходимо учитывать взаимодействия атомов и тепловых фотонов.

Причем наличие тепловых фотонов в массиве молекул, например, в газе, никто не отрицает. Также обычно не вызывает сомнений факт взаимодействия атомов и фотонов, в том числе и механического взаимодействия. Согласно современным теориям, этот факт разнесен в разные теории. Так в молекулярной физике признается только механические взаимодействия исключительно между молекулами, а взаимодействия между атомами и фотонами вынесено в рамки атомной физики и специальной теории относительности. Учтено, что разделение теории на твердое (неизменяемое) ядро и мягкую оболочку (состоящую из интерпретаций, модификаций, дополнительных гипотез и теорем, а также так называемые «конвенцианалистских уловок») составляют исключительное достижение теории исследовательских программ Лакатоса.

Книга представляет интерес для широкого круга специалистов, занимающихся аксиоматикой, историей и философией точных наук.

ISBN 978-5-9907105-4-2

© Кочетков Андрей Викторович
© Федотов Петр Викторович
© ООО Издательство «Мир науки», 2018

Содержание

Введение 6

Глава I Молекулярно-фотонная теория газов 16

1.1 Историческая справка 16
1.2 Современное определение идеального газа 19
1.3 Постулаты современной МКТ (Герапата) 19
1.4 Ограничения современной МКТ 19
1.5 Постулаты МКТ (М.В.Ломоносова) 21
1.6 Противоречия современной МКТ (опыты Джоуля, Клерома и Дезорма) 22
1.7 Обсуждение проблемы 24
1.8 Несовместимость классической МКТ и уравнений Ван дер Ваальса и Больцмана 27
1.9 Расширение понятия «идеального газа» 29
1.10 Молекулярная кинетически-потенциальная модель идеального газа 33
1.10.1 Постановка молекулярной кинетически-потенциальной теории 33
1.10.2 Обсуждение результатов 36
1.10.3 Выводы 37
1.10.4 Постулаты молекулярной кинетически-потенциальной (механической) теории газов: 38
1.11 Об излучении атомов и молекул 38
1.11.1 Энергия фотона 38
1.11.2 Выводы: 41
1.12 Причины броуновского движения 41
1.13 Уравнения состояния в молекулярно-фотонной теории газа 42
1.13.1 Постановка проблемы 43
1.13.2 Предложение авторов 46
1.13.3 Обсуждение результатов 48
1.13.4 Выводы 49
1.14 Постулаты молекулярно-фотонной теории газа (концепция авторов) 49
1.15 Полная классификация моделей идеального газа 51
1.15.1 Предложения авторов 51
1.15.2 Обсуждение результатов 54
1.15.3 Выводы 55
1.16 Компактное ядро или тонкая оболочка 57
1.17 Параметры термодинамического состояния газа 58
1.17.1 Фактор сжимаемости 58
1.17.2 Плотность или концентрация 61
1.17.3 Различные уравнения 63
1.17.4 Выводы 71
1.18 О механизмах теплопроводности газов 71

1.19 Интерпретация опытных данных по сжимаемости газов при различных условиях 78
1.19.1 Постановка проблемы 78
1.19.2 Решение проблемы 83
1.19.3 Выводы 85
1.20 Атомно-фотонный газ. Выводы 86
1.21 Уравнения состояния газа и модель идеального газа 88
1.21.1 Постановка проблемы 88
1.21.2 Выводы 91
1.22 Условные и истинные адиабаты 91
1.22.1 Введение 91
1.22.2 Постановка задачи 93
1.22.3 Предложения по решению задачи 96
1.22.4 Обсуждение результатов 97
1.22.5 Выводы 98
1.23 Уравнения реальных адиабат 99
1.23.1 Об ударной адиабате 99
1.23.2 Об истинной адиабате реальных газов 107
1.23.3 Выводы 111
1.24 Необходимые дополнения к теории газов 112

Глава II Общая молекулярно-фотонная теория. Тепловая фотоника 115

2.1 Два вида водородной связи 117
2.2 Другие типы связей 119
2.3 Два типа фазовых переходов первого рода 122
2.4 Где скрывается «скрытая теплота плавления» 123
2.5 Краткий обзор теоретической ситуации 124
2.6 Предлагаемые механизмы фазовых переходов 127
2.7 Выводы 129
2.8 Гетерогенные фазы воды 130
2.8.1 Постановка задачи. 131
2.8.2 Обсуждение задачи 132
2.8.3 Обсуждение результатов 137
2.8.4 Выводы 138
2.9 Фазовая диаграмма воды 139
2.9.1 Обсуждение научной проблемы 140
2.10 Молекулярно-фотонная теория различных фазовых состояний вещества 146
2.10.1 Обсуждение результатов 149
2.10.2 Выводы 149

Заключение. Об отсутствии необходимости научных революций 151

Приложение 1 157

Постулаты различных теорий газа 157

Постулаты МКТ (Герапата) 157
Постулаты МКТ (Ломоносова) 157
Постулаты молекулярной кинетически-потенциальной теории газов (МКПТ). Теория Ван дер Ваальса 157
Основные постулаты молекулярно-фотонной теории газа (концепция авторов) 158

Приложение 2 160

О различных смыслах понятия «энтропия» 160

Введение 160
Энтропия в термодинамике 160
Энтропия в статистической физике 165
Энтропия в теории информации 167
Обсуждение 167
Выводы 169

Литература 170

Введение

Молекулярная теория вещества начала третьего тысячелетия не представляется совершенной. Это подтверждают многочисленный перечень феноменологических фактов и источников научной информации. Во многих научных и учебных источниках приводятся примеры несоответствия теоретических построений и экспериментальных данных. В некоторых приводятся даже предложения по усовершенствованию данной ситуации. Но ни в одном источнике не приводится основ новой теории. Хотя необходимость явно назрела.

Авторами проводится исследование с целью построения новой теории молекулярной физики, основываясь не только на источники по физике, но и с учетом современных представлений о моделях развития науки, научных направлений и физических теорий.

В методическом плане существующие молекулярная теория газов и связанная с ней кинетическая теория тепла представляют характерный пример стагнации научной теории (по классификации Лакатоса).

Принято считать, что теория «исследовательских программ Лакатоса» показывают исключительно развитие научных теорий, однако это не совсем так. На самом деле, теория Лакатоса отражает полный жизненный цикл научных теорий.

Понятно, что в начальный период развития и становления научной теории, гениальное прозрение играет прогрессивную роль в науке. Но затем, проходя через пик «общественной пользы», устаревшая парадигма (по Куну) или исследовательская программа (по Лакатосу) начинает играть прямо противоположную роль. Так Лакатос характеризует эволюцию теории Бора словами: «Таким образом, рациональная позиция по отношению к «привитым» программам состоит в том, чтобы использовать их эвристический потенциал, но не смиряться с хаосом в основаниях, из которых они произрастают. «Старая» (до 1925 г.) квантовая теория в основном подчинялась именно такой установке. После 1925 г. «новая» квантовая теория перешла на «анархистскую позицию»[1], а современная квантовая физика в ее «копенгагенской» интерпретации стала одним из главных оплотов философского обскурантизма[2]» [108, с. 101].

Все высказанное про квантовую теорию можно с не меньшим успехом сказать и про современную молекулярную теорию. Как писал Лакатос: «Это значит, что, находясь под впечатлением длительного периода эмпирических успехов этой теории, ученые могут решить, что опровергать эту теорию вообще непозволительно. В соответствии с этим решением, ученые стараются

[1] *Анархическая позиция* по отношению к привитым программам заключается в том, что анархия в основаниях возводится в ранг добродетели, а (слабое) противоречие понимается либо как фундаментальное природное свойство, либо как показатель конечной ограниченности человеческого познания; такая позиция была характерна для некоторых последователей Бора» [6, с. 100].

[2] **Обскуранти́зм** (от лат. *obscurans* «затемняющий»), **мракобе́сие** — враждебное отношение к просвещению, науке и прогрессу (Прим. Авт)

ликвидировать явные аномалии (либо не пытаются сделать это) с помощью вспомогательных гипотез или иных «конвенционалистских уловок»» [108, с. 33].

Выражаясь проще: долгий успех теории приводит к мысли, что теория правильная, потому, что слишком долго ее никто не смог опровергнуть, и если этого не смогли сделать в прошлом, значит, этого не удастся сделать и в будущем. Поэтому, чем старше теория, тем она по мыслям сторонников теории вернее.

Однако, как показывает история науки – это никогда не работает. Почему-то все забывают, что физика Аристотеля считалась истиной полторы тысячи лет, однако это не спасло ее от опровержения.

Так что вопрос не в том, можно или нельзя опровергнуть любую теорию, вопрос в том, когда это произойдет и каким образом.

Главный вопрос о том, чем будет заменена устаревшая теория, будет ли новая теория лучше старой.

«Здесь необходимо отметить следующий психологический фактор: отказ от старых, привычных физических понятий дается несравненно труднее, чем усвоение новых понятий, не связанных с таким отказом» [163, с. 1071].

«Научная теория объявляется недействительной только в том случае, если альтернативный вариант пригоден к тому, чтобы занять ее место. Нет еще ни одного процесса, раскрытого изучением истории научного развития, который в целом напоминал бы методологический стереотип опровержения теории посредством ее прямого сопоставления с природой. Это утверждение не означает, что ученые не отказываются от научных теорий или что опыт и эксперимент не важны для такого процесса опровержения. Но это означает (в конечном счете, данный момент будет центральным звеном), что вынесение приговора, которое приводит ученого к отказу от ранее принятой теории, всегда основывается на чем-то большем, нежели сопоставление теории с окружающим нас миром. Решение отказаться от парадигмы всегда одновременно есть решение принять другую парадигму, а приговор, приводящий к такому решению, включает как сопоставление обеих парадигм с природой, так и сравнение парадигм друг с другом» [103, с. 110].

Именно исходя из этих принципов, авторы и предлагают новую «исследовательскую программу» применительно к молекулярной теории.

Смысл новой «программы» в том, что все перечисленные нестыковки современной молекулярной теории легко снимаются в пределах молекулярно-фотонной гипотезы, высказанной авторами [87].

Причины частого употребления авторами концепции исследовательских программ Лакатоса состоят в том, что именно он описал наиболее полную концепцию научного познания.

Ни Поппер, ни Кун, ни Дюгем не смогли описать полную картину научного познания. Так Поппер, оказался самым идеалистичным из всех идеалистов[3].

[3] Поппер, Кун, Дюгем и Лакатос являются представителями философов идеалистов [161]. Это не удивительно, если помнить, что философы материалисты исследуют исключительно формы и взаимодействия материи. А

Согласно идеям Поппера именно автор научной теории должен быть первым и главным могильщиком собственного детища. «Новая теория, как и все неопровергнутые теории, может оказаться ложной. Поэтому теоретик изо всех сил старается обнаружить ложные теории среди множества неопровергнутых конкурентов; он пытается «подловить» их. Иначе говоря, он стремится по отношению к каждой данной неопровергнутой теории придумать случаи или ситуации, при которых, если она ложна, ее ложность могла бы проявиться. Таким образом, он будет пытаться спланировать строгие испытания и решающие проверочные ситуации. По сути это означает построение фальсифицирующего закона, то есть закона, уровень универсальности которого может быть настолько низок, что он будет не в состоянии объяснить успехи теории, подлежащей проверке, но который, тем не менее, может подсказать решающий эксперимент — эксперимент, который может опровергнуть, в зависимости от его исхода, либо теорию, подвергающуюся проверке, либо фальсифицирующую ее теорию» [131, с. 18].

По идее Поппера автор теории должен постоянно и до момента опровержения собственной теории искать возможности опровержения собственной теории. Такая идея, в принципе, может позволить автору теории не останавливаться на достигнутом, а постоянно искать возможности опровержения собственной теории, с целью построения еще более истинной теории. В идеале метод очень хорош, но на практике редко реализуемый[4].

«Первоначальный замысел К. Поппера возник как результат продумывания следствий, вытекавших из крушения самой подкрепленной научной теории всех времен: механики и теории тяготения И. Ньютона. К. Поппер пришел к выводу, что доблесть ума заключается не в том, чтобы быть осторожным и избегать ошибок, а в том, чтобы бескомпромиссно устранять их. Быть смелым, выдвигая гипотезы, и беспощадным, опровергая их, — вот девиз Поппера» [107, с. 8]. «Честь интеллекта защищается не в окопах доказательств или «верификаций», окружающих чью-либо позицию, но точным определением условий, при которых эта позиция признается непригодной для обороны. Вера — свойственная человеку по природе и потому простительная слабость, ее нужно держать под контролем критики; но предвзятость (commitment), считает Поппер, есть тягчайшее преступление интеллекта» [107, с. 9].

Естественно основой идей Поппера является понятие «научной честности». «Научная честность требует постоянно стремиться к такому эксперименту, чтобы в случае противоречия между его результатом и проверяемой теорией, последняя была отброшена. Фальсификационист[5] требует,

вопросы научного познания не относятся к материи, поэтому, неизбежно, выпадают из круга вопросов рассматриваемых в рамках материализма (Прим. Авт.).

[4] В качестве примера можно привести эволюцию теорий Нильса Бора, так в 1913 г. он выдвинул полуклассическую теорию атома, а в 1925 г. выдвигает квантовую теорию атома, полностью на других основаниях. Такие примеры бывают в истории науки, однако надо признать, что они малочисленны, чаще встречаются примеры, когда авторы теорий до конца (своей жизни) отстаивают свои теории (Прим. Авт.).

[5] Сторонник Поппера (Прим. Авт.).

чтобы опровергнутое высказывание безоговорочно отвергалось без всяких уверток» [131, с. 17].

Основную критику Поппера Лакатос выражает словами: «И то сказать, если даже в естествознании признание теории зависит от количественного перевеса ее сторонников, силы их веры и голосовых связок, что же остается социальным наукам; итак, истина зиждется на силе» [107, с. 10].

При этих условиях, трудно надеяться на то, что авторы и последователи теории будут искать истину, воспринимая «свою» теорию не как истину в последней инстанции, а как промежуточный (очередной) шаг в познании истины. И при этом бескомпромиссно устранять ошибки «своей» теории.

В отличие от Поппера основной идеей Куна является понятие «нормальной науки». Вот как сам Кун определял это понятие: «В данном очерке термин «нормальная наука» означает исследование, прочно опирающееся на одно или несколько прошлых научных достижений – достижений, которые в течение некоторого времени признаются определенным научным сообществом как основа для его дальнейшей практической деятельности. В наши дни такие достижения излагаются, хотя и редко в их первоначальной форме, учебниками – элементарными или повышенного типа.

Эти учебники разъясняют сущность принятой теории, иллюстрируют многие или все ее удачные применения и сравнивают эти применения с типичными наблюдениями и экспериментами» [103, с. 28].

Далее Кун отмечает: «Цель нормальной науки ни в коей мере не требует предсказания новых видов явлений: явления, которые не вмещаются в эту коробку, часто, в сущности, вообще упускаются из виду. Ученые в русле нормальной науки не ставят себе цели создания новых теорий, обычно к тому же они нетерпимы и к созданию таких теорий другими [2]. Напротив, исследование в нормальной науке направлено на разработку тех явлений и теорий, существование которых парадигма заведомо предполагает» [103, с. 45].

Замечая при этом: «Возможно, что это следует отнести к числу недостатков» [103, с. 45].

Отметим принципиальное отличие Куна от Поппера. Кун отмечает, что на определенном этапе научное сообщество принимает одну из научных парадигм за Истину и далее уже не ищет оснований для ее фальсификации, а наоборот всячески защищает принятую на веру парадигму. Поппер, наоборот, считает, что как только ученый заканчивает разрабатывать новую теорию, он должен тут же начать поиски возможности ее опровергнуть.

Лакатос критикует Томаса Куна именно за его восхваление нормальной науки. «Ученый не должен соглашаться с тем, что исследовательская программа превращается в Weltanschauung[6], некое воплощение научной строгости, претендующее на роль всезнающего арбитра, определяющего что можно и что нельзя считать научным объяснением, подобно тому, как, ссылаясь на

[6] Weltanschauung (нем.) – миропонимание (Прим. Авт.).

математическую строгость, пытаются решать, что можно, а что нельзя считать математическим доказательством. К сожалению, именно на такой позиции стоит Т. Кун. То, что он называет «нормальной наукой», на самом деле есть не что иное, как исследовательская программа, захватившая монополию. В действительности же исследовательские программы пользуются полной монополией очень редко, к тому же очень недолго, какие бы усилия, не предпринимали картезианцы ли, ньютонианцы ли, сторонники ли Бора. История науки была и будет историей соперничества исследовательских программ (или, если угодно, «парадигм»), но она не была и не должна быть чередованием периодов нормальной науки, чем быстрее начинается соперничество, тем лучше для прогресса «Теоретический плюрализм» лучше, чем «теоретический монизм» здесь я согласен с Поппером и Фейерабендом и не согласен с Куном» [107, с. 117].

Здесь явно Лакатос спускается к концепции Поппера научной честности. Т.к., трудно представить, что «исследовательская программа, захватившая монополию» сама откажется от монополии, и из состояния «единственно истинной» и добровольно перейдет в разряд «равноправных многих».

Но в этом Лакатос явно заблуждается, захват монополии в науке явление не такое редкое, как хотелось бы. Конечно, если смотреть ретроспективу истории науки, то Лакатос прав, в конце концов, каждая теория, захватившая монополию, оказывается опровергнутой, и отвергнутой, и заменяется новой теорией. Но иногда власть монополии на истину продолжается несколько веков.

Кун «отвечает»: «До тех пор пока средства, представляемые парадигмой, позволяют успешно решать проблемы, порождаемые ею, наука продвигается наиболее успешно и проникает на самый глубокий уровень явлений, уверенно используя эти средства. Причина этого ясна. Как и в производстве, в науке смена инструментов – крайняя мера, к которой прибегают лишь в случае действительной необходимости» [103, с. 109].

«Кроме того, есть вторая причина усомниться в том, что ученый отказывается от парадигм вследствие столкновения с аномалиями или контрпримерами… В чистом виде они не могут опровергнуть эту философскую теорию, ибо ее защитники будут делать то, что мы уже видели в деятельности ученых, когда они боролись с аномалией. Они будут изобретать бесчисленные интерпретации и модификации их теорий ad hoc, для того чтобы элиминировать явное противоречие. Многие из соответствующих модификаций и оговорок фактически уже встречаются в литературе» [103, с. 111]. «Явления, которые не вмещаются в эту коробку, часто, в сущности, вообще упускаются из виду» [там же].

Пьер Дюгем считал, что основная беда физических теорий – это предвзятость ученых, в том числе и экспериментаторов, он писал, приводя слова Клода Бернарда: «Люди, питающие слишком преувеличенное доверие к своим теориям или к своим мыслям, не только мало способны делать открытия, но они и очень плохо наблюдают. Они производят свои наблюдения всегда с какой-

нибудь предвзятой идеей и иначе наблюдать не могут. Производя какой-нибудь опыт, они хотят увидеть в результатах его только одно – подтверждение своей теории. Поэтому, они искажают наблюдение и часто пренебрегают фактами весьма важными, только потому, что эти факты не соответствуют их цели.

Но, весьма естественно и то, что люди, которые слишком верят в свои теории, и не верят в чужие. Такие люди смотрят на других людей сверху вниз и заняты только одной мыслью – найти в теориях других ошибки и противоречия. Но это остается одинаково невыгодным для науки. Они производят свои эксперименты только для того, чтобы разрушить какую-нибудь теорию, а не для того, чтобы найти истину. Они производят плохие наблюдения, ибо они вводят в результаты своих опытов лишь то, что находится в согласии с их целью, которую они себе ставят, опуская все, что находится с ней ни в какой связи, и тщательно устраняя все, что находится в согласии с идеей, которую они оспаривают. Так, двумя противоположными путями приходят они к одному и тому же результату – к фальсификации науки и фактов» [62, с. 216].

В качестве же лечения Дюгем, вполне в духе Поппера, предлагает: «Вывод из всего этого тот, что перед данными опыта нужно заставить умолкнуть не только чужое мнение, но и свое собственное; что необходимо принимать результаты опыта такими, какими они даются со всеми непредвиденными сторонами и всеми случайностями» [62, с. 217].

Таким образом, Кун и Лакатос сходятся в том, что отказываться от принятой на веру парадигмы (по Куну) или исследовательской программы (по Лакатосу) ученые совершенно не спешат. Тем не менее, иногда они это делают, и как отмечает Кун не только и не столько под давлением объективных фактов, новых экспериментов, но больше под давлением, так называемого, удобства новой теории.

Удобство новой теории обычно состоит, что она более компактна, т.е., постулаты новой теории сформулированы таким образом, что не требуются, как выразился Лакатос «конвенцианалистские уловки»[7], чтобы объяснить большее количество фактов, чем это было сделано в рамках старой теории.

Дюгем объясняет это явление особенностями психологии мышления, но тоже фактически соглашается, что подобное явление имеет место в науке.

Поппер напротив, считает, что ученые не только должны немедленно отказываться от устаревшей теории, как только появляется хотя бы один факт, не стыкующийся с уже разработанной теорией. Но должны (по идее Поппера) сами активно искать повод для опровержения существующей теории. Потому, что только в опровержении (фальсификации) существующей теории есть смысл дальнейшего развития науки.

Напрашивается следующий вывод, что Кун и Лакатос описывают действительное положение науки, другими словами «реальную науку», а Поппер описывает «идеальную науку», какой она должна быть, если все ученые без

[7] Конвенцианализм – происходит от латинского, conventio – соглашение (Прим. Авт).

исключения будут строго следовать принципу «честности в науке» по терминологии Поппера.

Принципиальные различия между Куном и Лакатосом в том, что Кун принятую в науке большинством голосов ученых теорию или «достижений, которые в течение некоторого времени признаются определенным научным сообществом как основа для его дальнейшей практической деятельности» [103, с. 28] называл «нормальной наукой», причем этот термин по мысли Куна, объединял и начальные постулаты, и все вносимые изменения, сделанные учеными под давлением вновь открывающихся обстоятельств, к которым относятся в основном новые экспериментальные данные и т.д. Как писал Кун: «В наши дни такие достижения излагаются, хотя и редко в их первоначальной форме» [103, с. 29].

Признавая тем самым, что чаще основания научной теории в современных учебниках излагаются не совсем так, как они были сформулированы первоначально. Излагать основания теории можно по разному, но если при изменении изложения изменяются начальные постулаты, то это будет уже новая теория. То, о чем говорит Кун ни в коем случае не должно затрагивать саму суть основной теории, выраженную в начальных постулатах. Тем не менее, Кун об этом не говорит ни слова. Лакатос напротив, отражает именно этот момент в построении теории, которую он называет «исследовательская программа».

Так Лакатос отмечает, что любая исследовательская программа состоит из твердого (неизменяемого) ядра и мягкой оболочки. По идее Лакатоса твердое ядро состоит из постулатов теории, которые не могут изменяться. А мягкая оболочка включает в себя все то, что может изменяться в рамках принятой парадигмы, не затрагивая самые основы теории. Именно в мягкую оболочку и входят все «конвенционалистские уловки», которые неизбежно, по мнению Лакатоса, появляются по мере развития исследовательских программ.

В самом деле, исходя из общефилософского принципа бесконечности познания, любая теория не может быть окончательной, а значит, любая теория ограничена, и по мере развития познания неизбежно вскрываются факты, не укладывающиеся в первоначальные постулаты, любой теории.

Но, т.к. по мнению Куна и по мнению Лакатоса, это не приводит к немедленному отказу учеными от принятой на веру теории, потому ученым приходится различными средствами разрешить создавшуюся ситуацию. Кун это выражает словами: «Они будут изобретать бесчисленные интерпретации и модификации их теорий ad hoc, для того чтобы элиминировать явное противоречие.

Многие из соответствующих модификаций и оговорок фактически уже встречаются в литературе» [103, с. 111]. При этом Кун отмечает, что в современных учебниках приводятся не все факты, известные науке, а только те, которые подтверждают принятую парадигму. Лакатос называет это «конвенциалистскими» уловками.

На наш взгляд именно это понимание и, соответственно, разделение теории на твердое (неизменяемое) ядро и мягкую оболочку (состоящую из интерпретаций, модификаций, дополнительных гипотез и теорем, а также так называемые «конвенцианалистских уловок») составляют исключительное достижение теории исследовательских программ Лакатоса.

Все основные положения данной исследовательской программы авторов были опубликованы в виде отдельных статей. Авторами были собраны и проанализированы основные возражения апологетов консервативной теории.

При появлении любой новой теории совершенно естественно возникает очень много вопросов. Но большинство вопросов связано не с недостатками как таковыми, а с непривычной трактовкой уже устоявшихся мнений и суждений.

Причем страшна не сама критика, чего мы, на самом деле, всячески приветствуем, а «раздергивание по мелочам», сваливание на обсуждение второстепенных, а подчас совсем не значащих вопросов. Это отмечают все психологи и ученые, занимающиеся историей и методологией науки. Ученым не так тяжело принятие новых установок, как тяжело отказаться от старых и привычных [95].

«Такой консервативный конвенционализм имеет, однако, тот недостаток, что не позволяет освободиться из построенных нами же тюрем, когда первоначальный период проб и ошибок уже пройден и великие решения приняты. Проблема элиминации теорий, торжествовавших в течение длительного времени, таким образом, не решается. Согласно консервативному конвенционализму, у экспериментов достает сил, чтобы ниспровергнуть молодые теории, но со старыми, прочно обосновавшимися, это уже не проходит: а это значит, что по мере того, как растет наука, сила эмпирических доводов уменьшается» [107, с. 33].

В развитие статичной схемы исследовательской платформы по Лакатосу, авторы заявляют рассмотрение ее в динамике, как общее представление фазовых состояний взаимодействия и ядра и мягкой оболочки.

Дело в том, что Лакатос не сформулировал, когда и каким образом в исследовательской платформе появляются различные конвенционалистские уловки.

Это явно видно у Куна, который говорит, что различные уловки появляются тогда, когда вскрываются факты, которые не укладываются в рамки начальных постулатов, но требуют объяснений в рамках теории для ее самосохранения.

Подобные манипуляции требуют введения в теорию дополнительных постулатов иногда в виде гипотез.

Именно здесь и пролегает тонкая грань между развитием теории и ее фальсификацией.

Различия состоят в том, что развитие теории предполагает выдвижение дополнительных гипотез строго соответствующих начальным постулатам, а фальсификация получается, в виде умолчаний или неясных формулировок,

чтобы скрыть тот факт, что дополнительные гипотезы противоречат начальным постулатам.

В общем случае, для разработки новой теории необходимо решить следующие научные задачи:

1. Рассмотреть внимательно всю современную теорию.

2. Проанализировать, что составляет ядро, а что входит в оболочку современной теории. Что, само по себе, является непростой задачей, т.к. в современной научной и учебной литературе зачастую основные постулаты теории и интерпретации, основанные на дополнительных постулатах (не входящих в список основных) упоминаются вперемешку без разделения на основные (фундаментальные) и дополнительные.

3. Найти неизбежные ошибки ядра, в виде прямых нестыковок экспериментально установленных фактов и постулатов ядра современной теории. А также нестыковки ядра и оболочки современной теории. Которые определяются как места нестыковок ядра (основных постулатов) и недостаточно логичных интерпретаций и дополнительных постулатов (в мягкой оболочке), которые появляются по мере появления новых фактов, неизвестных при начальном периоде формулирования начальных постулатов. Тем не менее, требующих включения в состав устоявшейся теории (парадигмы), для ее самосохранения.

Именно то, что Лакатос называл «конвенциалистскими уловками», а Пуанкаре называл «ловкостью пальцев».

4. Сконструировать новые постулаты ядра, чтобы максимально удалить нестыковки, уловки и умолчания предыдущей программы. Естественно, что при этом ядро увеличивается, т.к. кроме начальных постулатов предыдущей теории, доказавших свою правоту, привносятся новые постулаты, позволяющие новой теории объяснять те факты, которые в старой теории требовали различных манипуляций и уловок.

Суть предлагаемых авторами нововведений улучшенной теории молекулярной физики можно выразить следующим: **в молекулярной физике необходимо учитывать взаимодействия атомов и тепловых фотонов**.

Причем наличие тепловых фотонов в массиве молекул, например, в газе, никто не отрицает.

Также обычно не вызывает сомнений факт взаимодействия атомов и фотонов, в том числе и механического взаимодействия. Согласно современным теориям этот факт разнесен в разные теории.

Так в молекулярной физике признается только механические взаимодействия исключительно между молекулами, а взаимодействия между атомами и фотонами вынесено в рамки атомной физики и специальной теории относительности.

Все основные положения заявляемой исследовательской программы авторов были опубликованы в виде цикла статей в рецензируемых журналах. В

первых их них были собраны и проанализированы основные положения апологетов консервативной теории. В последующих постепенно развивались основные идеи авторов по конструированию новой теории.

Глава I Молекулярно-фотонная теория газов

Любая теория, или исследовательская программа по Лакатосу должна начинаться с определения объекта исследования и начальных постулатов. Прежде чем переходить к исследовательской программе авторов следует подробнее разобраться в исследовательской программе современной теории газов. Это необходимо, т.к. в молекулярной теории газов многое изобилует недомолвками и неточностями определений.

1.1 Историческая справка

Официальная история научной теории кинетической теории тепла начинается с фундаментальной работы Даниила Бернулли «Гидродинамика, или записки о силах и движениях жидкостей» [46], написанной в 1738 г. В десятой части «О свойствах и движениях упругих жидкостей, в особенности же воздуха» [46, с. 282-341] Д. Бернулли заложил основы кинетической теории газов и жидкостей. В своем труде он «приводит вывод газовых законов из модели бильярдных шаров, выводит закон Бойля-Мариотта и использует закон сохранения механической энергии, чтобы показать, что при изменении температуры давление меняется пропорционально квадрату скорости частиц. Эта работа впервые дает верное статистическое обоснование кинетической теории. Значительно переработанное издание этой работы вышло затем в 1738 году. Затем работа Даниила Бернулли была забыта до 1859 года» [128].

В работе Даниила Бернулли описываются свойства воздуха, исходя из предположения, что воздух – это однородный газ. Выражаясь современным языком, можно было бы сказать, что атмосфера Земли состоит из молекул воздуха. Но в 18 веке ученые не знали понятия атомов и молекул, поэтому Даниил Бернули говорит о мельчайших частицах воздуха как о составляющих атмосферу.

Более того, в те времена воздух – это был единственный газ, известный ученым. Поэтому вся теория газов сводилась к теории воздуха.

В 1754 г. Джозеф Блэк открыл углекислый газ и доказал, что воздух представляет собой смесь газов, а не единую субстанцию, как до этого полагали ученые [10, с. 246]. В 1774 г. Джозеф Пристли[8] получил кислород. Генри Кавендиш в 1772 г. получил азот, а в 1781 г. открыл водород [159].

Роберт Пристли в 18 веке открыл «веселящий газ» - аммиак, а также хлороводород, диоксид серы.

Открытие Джозефа Блэка послужило началом развития пневматической химии[9] (химии газов). Однако, несмотря в названии слова «химия», исследования газов не ограничивалось изучением только химических свойств

[8] Впервые кислород получил шведский химик Карл Шееле в 1771 г., но опубликовал свое открытие только в 1775 г., поэтому первооткрывателем кислорода считается Пристли (прим. Авт.).
[9] Устаревшее название, в настоящее время используется только в историческом смысле (Прим. Авт.).

газов. Именно в рамках пневматической химии Гей-Люссак и Дальтон проводили свои эксперименты по исследованию физических свойств газов.

К началу 19 века было известно достаточно много различных газов, поэтому для сторонников атомистической теории встал вопрос разработки атомно-молекулярной теории газов. Но у газов существуют физические и химические свойства. Причем, если физические свойства у всех газов примерно одинаковые, но только в первом приближении[10], то химические свойства разнятся еще сильнее. Построить модель газов, учитывающую их разнообразные химические свойства, не представлялось возможным.

В 1816 г. Джордж Герапат написал статью «О физических свойствах газов»[12]. В этой статье Герапат независимо от Бернулли обосновывает кинетическую модель газов. Причем, если Бернулли, в соответствии с уровнем развития науки своего времени, предполагал, что воздух (единственно известный газ того времени) – это единая субстанция, на момент написания статьи Герапатом уже известно, что воздух это смесь газов[11].

Поэтому Герапат упоминает азот, водород и кислород [12]. При этом делает выводы, что физические свойства различных (химически) газов подчиняются единообразным законам.

Тем самым Герапат хотя и неявно, но четко различает физические и химические свойства газов. Признавая различия химических свойств газов, он указывает, что физические свойства газов аналогичны и могут быть объяснены в рамках единой модели.

Основная идея «идеального газа» Герапата состояла в том, что идеальный газ – это гипотетический газ, который состоит из гипотетических атомов, не имеющих размеров и физических свойств, кроме наличия у них кинетической теории. Склонение к чисто кинетической модели, в ущерб остальным свойствам газов, имеет несколько причин, в том числе и исторических.

Например, до начала 19 века ученые работали в основном с воздухом и близкими по физическим свойствам газами, для которых комнатная температура и атмосферное давление очень близки к условиям идеального исполнения эмпирических законов Шарля, Гей-Люссака и Бойля-Мариотта, которые в настоящее время называются «законами идеального газа».

Свойства имеющихся в распоряжении ученых газов, а также несовершенство техники, в частности, невозможность создавать высокие давления и низкие температуры, приводили ученых к мысли, что воздух и

[10] Именно общие физические свойства газов (расширяемость, сжимаемость, отсутствие линии раздела фаз) и позволяют отделять газы как отдельную фазу вещества, в отличие от жидкостей и твердых тел. Но для различных газов различаются, например, молекулярные веса, поэтому газы разделяются на тяжелые газы, которые тяжелее воздуха и легкие газы, которые легче воздуха, различаются и температуры испарения (возгонки), так что при одних и тех же температурах, одни газы остаются газами, а другие осаждаются и т.д. (Прим. Авт.).

[11] Шведский химик Карл Шееле в 1771 г. открыл, что воздух состоит минимум из двух газов, Шееле назвал их «огневой воздух», поддерживающий горение, по современной терминологии кислород, его содержание согласно Шееле – 1/5 часть. Остальное - это азот, названный Шееле «испорченный воздух» [159, с. 84].

составляющие его газы – это особые вещества, которые существуют только в газообразном состоянии.

Так Даниил Бернулли писал: «Важнейшие свойства упругих жидкостей заключаются в том, что 1) они являются весомыми, 2) распространяются во все стороны, если их не ограничивают, и 3) дают себя все больше и больше сжать при возрастании сил сжатия. Таково строение воздуха, к которому преимущественно относятся настоящие наши соображения» [46, с. 282].

Только в начале 20 века работами Камерлинг-Оннеса было доказано, что абсолютно все газы можно перевести в жидкое и даже твердое состояние, а газообразное состояние – это только одна из фаз состояния любого вещества.

Ограничение частиц газа исключительно кинетическими свойствами является хотя и исторически оправданными, но явно искусственными. Тем не менее, подход Герапата позволил углубленно изучать физику газов. Т.к. он позволил теоретически обосновать известные эмпирические законы газов.

Венцом развития кинетической модели газов (МКТ) можно считать фундаментальный труд Рудольфа Клаузиуса [4]. В этой работе Клаузиус вводит понятия «длина свободного пробега» и «идеальный газ». Причем, весь труд Клаузиуса посвящен исключительно кинетической модели газов.

Именно после этой основополагающей работы было внесено понятие «идеальный газ — такой газ, который одновременно подчиняется закону Бойля-Мариотта и Гей-Люссака» [140, с. 24].

В 1834 г. Клайперон опубликовал свое уравнение на основе комбинации законов Бойля-Мариотта и Гей-Люссака, можно сказать, что упомянутые законы являются частными случаями закона Клайперона. Отсюда следует эквивалентное определение: «идеальный газ – газ, который подчиняется уравнению Клайперона».

Д.И.Менделеев в период 1872-1874 годов провел многочисленные эксперименты по проверке и уточнению закона Клайперона, также им было проведено теоретическое усовершенствование уравнения[12].

В результате в 1874 г. Д.И.Менделеев предложил свою формулировку уравнения идеального газа, которая используется до настоящего времени [56]. Поэтому уравнение называется уравнением Клайперона-Менделеева.

В итоге можно сказать, что согласно современным воззрениям идеальный газ – это газ, подчиняющийся уравнению Клайперона-Менделеева.

Клазиус в своей фундаментальной работе не упоминает, почему он назвал газ, который подчиняется отдельным законам «идеальным». Единственно, почему он мог это делать, это потому, что эти законы (Бойля-Мариотта и Гей-Люссака) «идеально» ложатся в канву единственно известной, в то время, кинетической модели газа. Никаких других аргументов у Клаузиуса очевидно не было.

[12] В частности Д.И. Менделеев дополнил уравнение комбинацией с законом Авогадро [56].

Тем не менее, с тех пор в научной и учебной литературе образовался императив, что «идеальный газ – это газ, который подчиняется законам идеального газа», а «законы идеального газа – это законы, которым подчиняется идеальный газ».

1.2 Современное определение идеального газа

Известно, что в современной литературе под термином идеальный газ понимается гипотетический газ, состоящий из абстрактных молекул, не имеющих объема и имеющих исключительно кинетическую энергию.

Другими словами, «идеальный газ» - состоит из бесконечно малых материальных точек, которые имеют кинетическую энергию хаотического движения и взаимодействуют друг с другом исключительно, когда соударяются друг с другом. Причем удары молекул исключительно упругие.

Все остальные виды энергии, кроме кинетической, и все виды взаимодействия кроме упругих ударов, принято относить к области «реальных газов».

1.3 Постулаты современной МКТ (Герапата)

1. Каждая частица обладает кинетической энергией и находится в состоянии постоянного движения.
2. Между частицами нет дальнодействующих сил притяжения или отталкивания, соударения частиц между собой и со стенками сосуда абсолютно упруги.
3. Потенциальной энергией взаимодействия частиц, составляющих газ, можно пренебречь.
4. Суммарный объем частиц газа пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда [155, с. 74].

Время взаимодействия между частицами пренебрежимо мало по сравнению со средним временем между столкновениями.

«При таких допущениях молекулы газа должны считаться совершенно свободными. Это значит, что движутся они прямолинейно и равномерно, как всегда движутся тела, не подверженные действию каких-либо сил» [82, с. 19].

1.4 Ограничения современной МКТ

Сложившееся положение в науке гласит, что идеальный газ – это гипотетический газ, всегда подчиняющийся законам идеального газа, к коим причислены законы Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Шарля. И вследствие этого, модель идеального газа, всюду подчиняющаяся уравнению Клайперона-Менделеева, можно было бы признать удовлетворительной, если бы не одна любопытная коллизия.

Любые газы подчиняются «законам идеального газа» в очень узких диапазонах внешних условий (давление и температура), в остальных случаях газы этим законам не подчиняются. Т. е. один и тот же газ при одних давлениях (и температурах) является идеальным газом, а при всех остальных условиях (давлении и температуре) – является неидеальным (реальным) газом.

Тем не менее, некоторые ученые считали, что ограничение исключительно кинетической моделью газов не позволяет полностью описать поведение газов.

Наиболее явно по этому поводу высказывался М.В.Ломоносов, который в работе «Опыт теории упругости воздуха» в 1748 г. писал: «…частицы воздуха – именно те, которые производят упругость, стремясь отойти друг от друга, - лишены всякого физического сложения и организованного строения» [118, с. 93].

Согласно современным воззрениям, именно внутреннее строение атомов и ответственно за химические свойства атомов. Следуя такому определению, приходим к выводу, что под термином «модели идеального газа» стоит понимать, что это модели, описывающие **общие** (физические) свойства газов, опуская химические свойства отдельных реальных газов.

Модель идеального газа Бернулли-Герапата с полным правом может называться «кинетической» моделью, т.к. в ней предполагается, что молекулы газа имеют исключительно кинетическую энергию и взаимодействуют только путем столкновении.

Несколько иная модель была выдвинута М.В. Ломоносовым, который также склонялся к кинетической модели тепла. Он писал: «…*очевидно, что достаточная причина теплоты заключается во внутреннем движении связанной материи тел*[13]» [117, с. 75]. При этом он сформулировал модель газа как собрание частиц, не имеющих внутреннего строения, но обладающих всеми физическими свойствами газов: «…нисколько не сомневаемся, что *частицы воздуха – именно те, которые производят упругость, стремясь отойти друг от друга, - лишены всякого физического сложения и организованного строения* и, чтобы быть способными переносить такие испытания и производить столь поразительные действия, должны быть крайне прочными и не подверженными каким-либо изменениям; поэтому их по справедливости следует называть *атомами*. А так как они физически действуют на вещественные тела, то сами они должны быть телесными и иметь *протяжение*[14]» [117, с. 93].

О том, что теория идеального газа (в версии Бернулли-Герапата) не в состоянии объяснить поведение газов в широком диапазоне температур и давлений писал еще М.В.Ломоносов [119, с. 106] в 1849 г. Как известно дальнейшие опыты с газами полностью подтвердили правоту М.В.Ломоносова «Пользуясь своей теорией, Ломоносов дал точный математический вывод закона Бойля-Мариотта. Это одно уже было огромным достижением: этого не удалось сделать самим авторам закона англичанину Бойлю и французу Мариотту. Но

[13] Курсив М.В. Ломоносова.
[14] Курсив М.В. Ломоносова.

М.В.Ломоносов сделал нечто гораздо большее. Он предсказал неизбежность отклонений от закона Бойля-Мариотта при очень большом сжатии газа.

И это предсказание Ломоносова полностью оправдалось» [145, с. 60].

1.5 Постулаты МКТ (М.В.Ломоносова)[15]

1. Каждая частица обладает кинетической энергией и находится в состоянии постоянного движения.
2. Между частицами нет дальнодействующих сил притяжения или отталкивания, соударения частиц между собой и со стенками сосуда абсолютно упруги.
3. Потенциальной энергией взаимодействия частиц, составляющих газ, можно пренебречь.
4. Суммарный объем частиц газа сопоставим с объемом сосуда. И поэтому не может быть исключен из рассмотрения.

Единственное, что отличает постулаты М.В.Ломоносова от постулатов Бернулли-Герапата - это наличие собственного объема частиц газа у М.В.Ломоносова. В версии МКТ Бернулли-Герапата частицы газа не имеют собственного объема, поэтому газ согласно теории Герапата может быть сжат до любого сколь угодно малого объема. При этом по идеям и Бернулли и Герапата, никаких изменений в поведении газа не будет заметно. Т.е., законы Бойля-Мариотта будут выполняться при любых давлениях.

М.В.Ломоносов, наоборот считал, что частицы газа имеют собственный объем, поэтому сжимать газ можно только до тех пределов, пока объем сосуда содержащего газ намного превышает суммарный объем частиц газа. При больших давлениях, когда объем, занимаемый газом, приближается к суммарному объему частиц, будут наблюдаться отклонения от закона Бойля-Мариотта.

Несмотря на то, что эксперименты полностью подтвердили правоту М.В.Ломоносова, в современной науке за основные постулаты приняты постулаты Герапата, т.е. собственные размеры молекул газа приняты нулевыми [155, с. 74].

Причины такого положения в том, что, во-первых, постулаты МКТ в трактовке Герапата отражают наиболее простые законы идеального газа. Во-вторых, потому, что М.В.Ломоносов только высказал о необходимых изменениях в теории Герапата, но не довел до логического конца, в виде уравнения состояния газа, как это сделал Клайперон.

[15] Постулаты теории Ломоносова нигде не сформулированны, потому, что М.В. Ломоносов не строил новую теорию газов, а принимал за основу существующую модель газов (МКТ), но в некоторых случаях критиковал существующую модель и по необходимости дополнял её.
Сформулированные постулаты являются реконструкцией идей М. В. Ломоносова, выполненная авторами.

Таким образом мы имеем уравнение состояния идеального газа по версии Герапата в виде уравнения Клайперона, но не имеем уравнения состояния идеального газа по версии М.В.Ломоносова.

1.6 Противоречия современной МКТ (опыты Джоуля, Клерома и Дезорма)

Принято считать, что для описания состояния идеального газа достаточно уравнения состояния газа или уравнения Менделеева-Клайперона [59, с. 210]:

$$PV = nRT, \qquad (1.6.1)$$

где: n – число молей газа; P – давление газа; V – объем газа; T – температура газа; R – газовая постоянная.

При кажущейся простоте уравнения (6.1) его использование в реальной практике невозможно. Все дело в том, что даже для идеального газа уравнение (6.1) содержит две неизвестные величины.

Для того, чтобы определить изменение давления и температуры при известном изменении объема необходимо иметь какое-либо дополнительное условие, связывающее переменные P, V и T в уравнении (6.1).

Нет проблем при определении параметров идеального газа при изотермических, изобарических и изохорных процессах. В этих случаях один из параметров остается неизменным, а уравнение (6.1) сводится к одному из уравнений системы (6.2):

$$\left.\begin{aligned} &T = const \text{ -> } p*V = const \text{ - закон Бойля - Мариотта;} \\ &P = const \text{ -> } \frac{V}{T} = const \text{ - закон Гей - Люссака;} \\ &V = const \text{ -> } \frac{P}{T} = const \text{ - закон Шарля.} \end{aligned}\right\} \qquad (1.6.2)$$

Проблемы начинаются, когда при изменении одного параметра меняются сразу два остальных параметра. Это происходит, например, при адиабатических процессах[16].

Кажется, что данная проблема легко решается за счет адиабатического уравнения Пуассона:

$$PV^{\gamma} = const. \qquad (1.6.3)$$

Уравнение (3) можно представить и в другом виде:

$$TV^{\gamma-1} = const \text{ [138, с. 349].} \qquad (1.6.4)$$

Здесь наблюдаются явные несоответствия в учебной и научной литературе.

Так, в одном и том же учебнике [143], разбираются два аналогичных опыта и делаются прямо противоположные выводы. Так на с. 76 приведено описание опыта: «Рассмотрим, например, цилиндр с адиабатическими стенками, разделенный на две равные половины адиабатической перегородкой. Пусть газ

[16] На самом деле, подобное происходит при любых процессах, кроме тех, при которых один из параметров удерживается искусственно (прим. авт.).

вначале занимал одну из этих половин. Если внезапно убрать перегородку, то произойдет адиабатический процесс расширения газа в пустоту» [143, с. 76].

Там же делается вывод: «В ходе процесса газ не совершал никакой работы, тепло к нему не подводилось, а поэтому внутренняя энергия газа осталась без изменения. Отсюда на основании закона Джоуля можно заключить, что в конечном состоянии температура газа будет такой же, как в начале процесса» [143, с. 76].

Далее делается общий вывод: «Было бы ошибочным применять к начальному и конечному состояниям газа уравнения адиабаты. Если это сделать, то мы пришли бы к ошибочному выводу, что в описанном адиабатическом процессе газ должен охлаждаться» [143, с. 76].

Отметим основные моменты:

1. При свободном[17] адиабатическом расширении газа работа не совершается.

2. Температура газа при отсутствии обмена с окружающей средой должна оставаться неизменной.

3. Применять уравнение адиабаты нельзя.

С другой стороны, на с. 79 при описании опыта Клемана и Дезорма говорится: «…мысленно выделим внутри нашего баллона произвольную порцию газа, ограниченную замкнутой поверхностью. Она играет роль оболочки, в которую заключена рассматриваемая порция газа. В различных процессах газ, заключенный в эту «оболочку», будет расширяться и сжиматься, совершая работу против давления окружающего газа» [143, с. 79]. Далее приводится расчет показателя адиабаты исходя из уравнения Пуассона.

Отметим основные моменты.

1. При свободном[18] адиабатическом расширении газа производится работа по саморасширению газа.

2. Температура газа при отсутствии обмена с окружающей средой при свободном адиабатическом расширении газа понижается.

3. Применять уравнение адиабаты можно.

Явно видны противоречия при описании двух совершенно аналогичных опытов, в обоих случаях газ адиабатически расширяется без обмена теплом с окружающей средой, но в одном случае считается, что работы не производится и температура должна остаться прежней, а в другом случае считается, что работа производится, и температура должна понижаться.

Такое явное различие маскируется различной методикой рассмотрения процессов. В одном случае рассматривается весь объем газа (в цилиндре с перегородкой), в другом случае (опыт Клерома и Дезорма) мысленно выделяется некоторый объем газа внутри всего объема.

Но возникает резонный вопрос, а если и в первом случае (в опыте с цилиндром, разделенным перегородкой) мысленно выделить некоторый объем

[17] Без затрат работы внешних сил (прим. авт.).
[18] Без затрат работы внешних сил (прим. авт.).

газа (как при описании опыта Клерома и Дезорма) и рассмотреть взаимодействие с окружающим газом то, температура понизится, как и в опытах Клерома и Дезорма или останется прежней, как в опытах с разделенным цилиндром?

Другими словами, от чего зависит изменение температуры при свободном адиабатическом расширении газа? От условий проведения опытов или от методики рассмотрения происходящих процессов? Типа, если мысленно выделить часть газа и окружить «оболочкой» то температура понизится, а если не выделять, то и температура останется прежней.

Налицо явные противоречия при изложении одного и того же материала.

Причем, кажется, что противоречия не разрешимы. Тем не менее, это не так.

1.7 Обсуждение проблемы

Разрешение указанных противоречий лежат на поверхности, остается только удивляться, почему данные противоречия в изложении материала не были устранены до сих пор.

Все дело в аксиоматике, принятой при изложении того или иного материала. Разберем конкретно, как принятые аксиомы определяют выводы о поведении описываемых явлений.

Аксиомы современной теории идеального газа (МКТ):

1. Между частицами нет дальнодействующих сил притяжения или отталкивания, соударения частиц между собой и со стенками сосуда абсолютно упруги.

2. Потенциальной энергией взаимодействия частиц, составляющих газ, можно пренебречь.

3. Суммарный объем частиц газа пренебрежимо мал.

4. Время взаимодействия между частицами пренебрежимо мало по сравнению со средним временем между столкновениями.

«Модель идеального газа предложена в 1847 г. Дж. Герапатом (J. Herapath). На основе этой модели были теоретически выведены ранее экспериментально установленные газовые законы (законы Бойля-Мариотта, Гей-Люссака, Шарля, Авогадро)» [160, с. 78].

Описанную модель назовем классической моделью идеального газа. Подобное уточнение необходимо, как будет видно из последующего изложения потому, что кроме явной модели идеального газа в термодинамике и молекулярной теории присутствуют неявные модели идеального газа. Эти модели отличаются от классической модели, но, не будучи оговорены в явном виде, приводят к несуразностям и нестыковкам в описании поведения газов и неадекватном применении газовых законов.

Т.о. понятие «идеальный газ»[19] предполагает, что атомы не взаимодействуют друг с другом и вся внутренняя энергия газа состоит исключительно из кинетической энергии атомов [160, с. 78].

С другой стороны, первый закон термодинамики утверждает, что приращение внутренней энергии макросистемы при ее переходе из начального состояния 1 в конечное состояние 2 равно сумме совершенной над системой работы A' всех внешних макроскопических сил и количества переданного системе тепла:

$$U2 - U1 = Q + A'. \qquad (1.7.1)$$

Т.о., если над газом не производится никакой внешней работы, то его внутренняя энергия может быть изменена только путем передачи тепла от внешних источников. А если и передачи тепла извне отсутствует, процесс в этом случае называется адиабатическим, для которого внутренняя энергия газа согласно первому закону термодинамики должна оставаться неизменной.

Но согласно принятым постулатам идеального газа внутренняя энергия составляет исключительно кинетическую энергию атомов, значит, если нет изменения внутренней энергии, то нет и изменений кинетической энергии атомов.

С другой стороны, имеется известное выражение связи средней кинетической энергии атомов газа и температуры [140, с. 56]:

$$\varepsilon = \frac{3}{2}kT, \qquad (1.7.2)$$

здесь: ε – средняя кинетическая энергия атомов газа; k - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура газа.

Откуда следует, что температура газа прямо пропорциональна средней энергии поступательного движения молекул [140, с. 56].

Поскольку это так, то температура газа не может изменяться, если нет внешних причин для изменения кинетической энергии атомов газа. Именно такая ситуация и реализуется при адиабатических процессах, т.к. при адиабатических процессах нет передачи тепла от внешних источников (газ теплоизолирован), также над газом не производится внешняя работа, а значит нет никаких причин изменения внутренней энергии.

Т.к. вся кинетическая энергия атомов газа однозначно определяется внутренней энергий газа, значит, не должна изменяться и средняя кинетическая энергия атомов газа. В свою очередь, температура газа однозначно зависит только от средней кинетической энергии атомов, значит, при неизменной внутренней энергии не будет изменяться и температура газа.

Т.о., в пределах постулатов классической модели идеального газа нет и не может быть изменений температуры при адиабатических процессах. Как это и предсказывается в упомянутом учебнике на с. 76 [143].

[19] Согласно модели выдвинутой Дж. Герапатом в 1847 г. (прим. авт.).

Тем более не выдерживает критики (согласно современным представлениям теории газов) утверждение, приводимое в учебниках, что газ при саморасширении производит работу по расширению газа в газе. В рамках классической модели идеального газа (Герапата) атомы взаимодействуют исключительно путем упругих ударов.

Но из курса механики известно, что при упругих ударах никакой работы не производится. При этом совсем не важно, сталкиваются два шара или миллион шаров, если все удары совершенно упругие, то работа в любом случае не производится. Это означает, что попытки объяснить изменение температуры при расширении газа без совершения внешней работы и передачи внешнего тепла, в рамках классической модели идеального газа – нелегитимны.

Но тогда становится не совсем понятным, почему во всех научных источниках, уравнение Пуассона называется уравнением адиабаты идеального газа? Главное, в каких случаях уравнение Пуассона применять можно, а в каких нельзя?

Ответы на эти вопросы содержатся в научной литературе, но в завуалированной форме.

Так Л.Д.Ландау в своем знаменитом курсе физики, рассматривая адиабатические процессы, пишет: «С чисто механической точки зрения теплоизолированное тело отличается от замкнутого лишь тем, что благодаря наличию переменного внешнего поля его функция Гамильтона (энергия) зависит явно от времени: $E = E(p, q, t)$» [109, с. 54].

При этом Л.Д.Ландау умалчивает, что функция Гамильтона (энергия) зависит не только от кинетической энергии атомов газа, но и от потенциальной энергии взаимодействия атомов между собой.

Т.е. адиабатические процессы – это процессы, происходящие в рамках модели газа, атомы которого не только имеют кинетическую энергию, но и потенциальную энергию взаимодействия между атомами газа. Для того, чтобы ввести в молекулярную теорию идеального газа и в уравнение Пуассона адиабатические процессы, необходимо расширить аксиомы идеального газа, а именно ввести аксиому, что кроме кинетической энергии атомы идеального газа имеют также и потенциальную энергию межатомного взаимодействия.

Разобранный случай с адиабатическими процессами представляет собой пример, так называемых «уловок» (по Лакатосу). Совершенно ясно, что адиабатические процессы противоречат постулатам МКТ в современной трактовке. Т.к. для объяснения адиабатических процессов, в частности, для объяснения опытов Джоуля и Клерома-Дезорма приходится включать в рассмотрение взаимодействие частиц газа между собой в виде работы по саморасширению газа. Но в постулатах МКТ ясно говорится, что частицы газа никак не взаимодействуют между собой, кроме абсолютно упругих соударений. А при абсолютно упругом ударе не производится никакой работы.

Налицо то, что Лакатос называл «конвенционалисткая уловка»[20]. Другими словами, ясно, что адиабатические процессы, в том числе и уравнение Пуассона, противоречат постулатам МКТ, тем не менее, ученые соглашаются не замечать явных противоречий.

1.8 Несовместимость классической МКТ и уравнений Ван дер Ваальса и Больцмана

В 1873 г. Ван дер Ваальс практически полностью повторил рассуждения Ломоносова, в части необходимости учета собственных размеров частиц газа, и вывел свое знаменитое уравнение [143, с. 374]. В современной литературе любые уравнения, отличающиеся от уравнения Клайперона-Менделеева, называют *уравнениями реальных газов*[21]. Фактическая «реальность» в уравнениях *реальных газов* только в том, что они не совпадают с уравнением Клайперона-Менделеева, которое, чисто административно, признано называть «уравнением идеального газа».

Есть еще один парадокс современной аксиоматики. Касается он уравнения Больцмана.

Согласно современным постулатам МКТ частицы газа движутся совершенно свободно, а все взаимодействия равно между собой и со стенками сосудов происходят исключительно по законам абсолютно упругих ударов и исключительно при столкновениях, причем время столкновений считается априори бесконечно малым.

В тоже время уравнения Больцмана касается движения частиц газа в потенциальном поле, т.е. когда на частицы газа действуют потенциальные силы. Другими словами, уравнение Больцмана действует тогда, когда аксиомы «идеального газа» неприменимы. Тем не менее, данное уравнение применяется в рамках МКТ, в основу, которой положены аксиомы «идеального газа». А каким образом разъясняется данный парадокс, как соединить несовместимое, никто не объясняет.

По мнению авторов статьи, такое положение вещей не может быть признано удовлетворительным.

Начнем с рассмотрения «реальных газов Ван дер Ваальса». Начнем с него потому, что «Из большого числа уравнений, предложенных для описания поведения реальных газов, самым простым и вместе с тем дающим достаточно хорошие результаты оказалось уравнение Ван дер Ваальса» [138, с. 403].

Дополнения, которые ввел Ван дер Ваальс при выводе своего уравнения в 1873 г. в уравнение Клайперона, состояли в добавлении в уравнение «идеального газа» двух параметров a и b. Которые называются константами Ван дер Ваальса. Причем, «константа b определяет ту часть объема, которая недоступна для

[20] От латинского conventio – соглашение (Прим. Авт).

[21] Уравнение Ван-дер-Ваальса является первым в истории, но не единственным уравнением состояния газов, отличающееся от уравнения Клайперона-Менделеева (Прим. Авт.)

движения молекул вследствие их конечных размеров. Поправка a/V^2 дает внутреннее давление p_i, обусловленное взаимным притяжением молекул друг к другу» [138, с. 404].

Теория Ван дер Ваальса добавляет к современным аксиомам «идеального газа» два свойства: конечные размеры молекул газа и силы взаимного притяжения. Такими свойствами обладают все без исключения газы, значит, наличие этих свойств не зависят от конкретных химических свойств тех или иных газов, а значит, свободно могут быть внесены в аксиомы «обобщенного идеального газа». При условии, если отказаться от парадигмы, что идеальным газом может быть назван только газ, у которого полностью отсутствуют взаимодействие молекул, и состоящим из молекул, не имеющих размеров.

Эти и другие парадоксы современной аксиоматики молекулярной физики газов легко снимаются, если за аксиомы «идеального газа» брать идеи М.В. Ломоносова, который определял газы, как объект исследования, следующим образом:

«Частицы воздуха – именно те, которые производят упругость, стремясь отойти друг от друга, - лишены всякого физического сложения и организованного строения» [118, с. 93].

Выражаясь современным языком, «идеальным газом» стоит называть газ, состоящий из «идеальных» атомов, имеющих все физические свойства атомов газа, но не имеющие химических свойств. Такое различение химических и физических свойств газов, существенно только потому, что именно химические свойства газов и позволяют различать один реальный газ от другого. В тоже время физические свойства газов, которые и позволяют выделять «газ» как фазовое состояние вещества, являются общими, независимо от химического состава.

Подобное расширительное понимание термина «идеальный газ» позволяет строить молекулярную физику газов без парадоксов, присущих современной аксиоматике.

Так, например, в силу того, что межмолекулярное взаимодействие присуще всем без исключения газам, то в аксиомы «идеального газа» в новой трактовке следует включать и потенциальные силы взаимодействия. Тем более не вызывает никаких сомнений, что молекулы любого газа имеют собственный объем.

Суть предложений авторов в том, что предлагается внести в аксиомы «идеального газа» пункт о собственных размерах молекул газа и заменить пункты о наличии у молекул газа исключительно кинетической энергии и полном отсутствии потенциальной энергии, пунктом о наличии у молекул газ *полной механической энергии*.

Преимущества подобной аксиоматики в том, что свойства газов будут меняться не скачком от «идеального газа» к «реальному», с применение различных уравнений, а плавно, с учетом различного влияния различных параметров.

В сильно разреженных газах (при низких давлениях) влияние собственных размеров молекул будет стремиться к нулю и в определенных случаях может не учитываться. При низких температурах кинетическая энергия молекул снижается, соответственно возрастает роль потенциальной энергии взаимодействия молекул, а при высокой температуре – наоборот. Причем при низких давлениях и высокой температуре основную роль играет кинетическая энергия, а при низких температурах и высоких давлениях – потенциальная. Т.о. признания наличия у молекул газов не только кинетической, но и потенциальной энергии взаимодействия позволяет выстроить уравнения непрерывных свойств газов при любых внешних условиях.

Стоит рассмотреть общее определение терминологии идеального газа.

Предлагаемая в данной монографии теория «идеального газа» с полным правом может быть названа «молекулярно-механической теорией» (ММТ), потому, что в отличие от молекулярно-кинетической теории (МКТ) определяет наличие у молекул полной механической энергии.

Но молекулы газа могут взаимодействовать между собой не только механически, но с другими видами взаимодействия. Поэтому наиболее общее определение (а значит и аксиоматика) «идеального газа» должна включать (хотя бы гипотетически) возможность взаимодействия между молекулами не только механических взаимодействий.

Такими свойствами обладает теория газов, построенная на идеях Ломоносова, что газ состоит из частиц, определяющих все физические свойства газов, но не имеющих различий, следующих из конкретных химических свойств молекул, составляющих реальные газы.

1.9 Расширение понятия «идеального газа»

Начнем не с общих определений, в первую очередь, с определения что такое «идеальный газ». Это фундаментальное понятие в теории газов. Поэтому необходимо начинать именно с изучения законов идеального газа.

Рассмотрим доводы в пользу того, почему и главное, зачем нужно менять устоявшееся определение.

Причины банальны. Несоответствие устоявшегося в науке определения реальной практике. Эти несоответствия наиболее наглядно видны на примерах адиабатических процессов и эффекта Джоуля-Томпсона.

Согласно МКТ, как единственной современной теории идеального газа, давление определяется занимаемым объемом количеством газа, точнее плотностью газа и температурой. Причем температура определяется исключительно кинетической энергией молекул, точнее, их скоростью.

Отсюда явно следует, что если процесс теплоизолирован, температура, а значит и кинетическая энергия молекул должна оставаться постоянной. В этом случае давление оказываемое молекулами газа на стенки линейно зависит от плотности газа.

В тоже время экспериментально обнаружено, что при адиабатических процессах давление зависит от объема (при сохранении количества газа и обеспечении теплоизоляции) нелинейно.

Этот факт отражается в эмпирическом уравнении Пуассона. Налицо явное несоответствие постулатов идеального газа и поведение реального газа. Тем не менее, уравнение Пуассона подается как еще одно уравнение идеального газа. Происходит, как ранее обсуждалось то, что Лакатос называл «иными конвенциалистскими уловками» [107, с. 33], в русском языке есть другое более короткое, но более емкое слово для подобного поведения: «мошенничество».

Совершенно аналогичная ситуация с эффектом Джоуля-Томпсона, в первую очередь потому, что физические основания и адиабаты Пуассона и эффекта Джоуля-Томпсона одни и те же – наличие у молекул газа потенциальной энергии взаимодействия молекул. Разница в том, что адиабатические процессы, как правило, проверяют, изменяя объем газа движением поршня, а эффект Джоуля-Томпсона проявляется при открытии заслонки в больший объем. Но причины отклонений от законов идеального газа «скромно» умалчиваются, пытаясь объяснить происходящее или изменением кинетической энергии работой. производимой поршнем или работой, производимой молекулами над самими собой при свободном расширении.

Подобные попытки «объяснений» не могут вызвать ничего кроме снисходительного отношения. При подобных объяснениях упускается тот факт, что работа производится только при наличии сил сопротивления, а свободные молекулы, взаимодействующие друг с другом исключительно по законам центрального удара, никакой работы не производят.

Остается применить «иные конвенциалистские уловки» и ввести в защитный слой исследовательской программы дополнительные эмпирические факты, подкрепленные эмпирическими же уравнениями, «скромно упуская» объяснения, на каких основаниях подобное было введено и как нововведение соотносится с основными постулатами ядра исследовательской программы.

Именно чтобы исключить необходимость такой «скромности» авторы и предлагают заменить определение «идеального газа», новым определением, более соответствующим практике.

Новое определение «идеального газа».

Начнем с общего определения, что предлагаемая модель теории газов занимается исследованиями теорий идеального газа. Причем под термином «идеальный газ» в данной монографии будем понимать не совсем то, как этот термин понимается в современной научной и учебной литературе.

В свою очередь под термином «идеальный газ» будем понимать *гипотетический газ, состоящий из абстрактных частиц газа, не имеющих внутреннего строения, но обладающих всеми видами энергии (кинетической, потенциальной и возможно другими видами энергии, если наличие других видов энергии будет установлено экспериментально), взаимодействующих друг с другом при ударах и за счет сил дальнодействия (потенциальных сил), а*

возможно и посредством других взаимодействий, опять же, если подобное будет установлены экспериментально. К идеальным газом будем относить любую модель газа, включающую все свойства молекул, кроме химических.

Исключение химических свойств молекул обосновывается тем, что нас интересуют наиболее общие (физические) свойства газов. Химические свойства отражают различия в виде свойств отдельных химических соединений. Другими словами, на практике инертные газы имеют свойства, отличающие их от галогенов, в свою очередь, свойства галогенов отличаются от свойств углеводородов и т.д. Вот под «идеальным газом», будем понимать любую модель газа, которая описывает общие физические свойства газов, общие для всех газов независимо от их химического состава. Соответственно под термином «реальные газы» будем понимать модели газа, учитывающие свойства, зависящие от конкретного химического состава. Например, теория галогенов, теория инертных газов и т.д.

Подобный подход ограничения рассматриваемых свойств, широко используется в науке и позволяет не запутаться в мелочах, частных отклонениях и частных определениях.

Рассмотрим наше определение «идеального газа» подробнее.

Во-первых, заявляется, что идеальный газ состоит не из молекул и атомов, а из гипотетических *частиц газа*. Рассмотрим этот термин подробнее, на примере водяного пара.

Для водяного пара различают следующие состояния: сухой, влажный и перегретый пар. Различают эти состояния потому, что физические свойства разных состояний водяного пара имеют отличия. В каком состоянии будет находиться водяной пар, зависит от температуры. Имеется еще одно состояние водяного пара, называемое туманом. Туман не относится к истинным газам, т.к. без активного перемешивания он расслаивается, капельки воды, образующие туман, оседают. Тем не менее, при активном перемешивании, если не давать оседать капелькам воды, туман имеет все свойства газов, при этом физические свойства тумана отличаются от свойств и влажного пара, хотя он ближе всего именно к этому состоянию, тем более отличается от сухого и перегретого пара.

Химически все четыре состояния водяного пара состоят из молекул воды (H_2O), но их физическое строение отличается. Так перегретый пар практически *полностью* состоит из отдельных молекул воды. Сухой пар в *основном* состоит из отдельных молекул воды, а влажный пар и туман состоят в основном из капель воды. Туман и влажный пар состоят из капель воды, но капли имеют различные размеры.

Во влажном паре капли воды наноразмерные, поэтому влажный пар прозрачный, отсутствует эффект Тиндаля[22] (преломление света на каплях),

[22] «Подобное явление, вероятно, знакомо каждому, кто наблюдал за световым лучом, проходящим тонким пучком в темном помещении (например, в кинотеатре), или за лучом прожектора на темном фоне ночного неба. Луч виден со стороны только в тех случаях, когда на пути его имеются в большом числе мелкие частицы пыли или тумана, рассеивающие свет». [83, с. 535]

кроме этого капли воды настолько малые, что они не теряют свойства летучести, т.е. не оседают без активного перемешивания. В тумане наоборот, капли крупные (относительно конечно) с размерами коллоидных частиц.

Все четыре состояния водяного пара взаимно превращаются друг в друга при изменении внешних условий, температуры и давления, т.к. химически они все состоят из одних и тех же молекул. Тем не менее, говорить, что водяной пар состоит исключительно из молекул воды, будет неправильно, поэтому авторы заявляют, что водяной пар состоит из частиц водяного пара. Подразумевая при этом под частицами или отдельные молекулы, или наночастицы, или микрочастицы воды в зависимости от внешних условий.

Точно такие же состояния присущи любому газу, хотя бы потому, что вряд ли стоит полагать, что при температуре сжижения наступает резкий перелом свойств молекул или атомов газа. Т.е. при температуре чуть выше температуры испарения (хотя бы на доли градуса) газ состоит исключительно из отдельных молекул, а чуть ниже $T_{исп}$ газ резко (без малейших отклонений) переходит в состояние жидкости.

Стоит думать, что прежде чем перейти в жидкое состояние молекулы (атомы) газа, для начала ассоциируются в капли, сначала наноразмеров, которые укрупняются и переходят в микроразмеры, и только потом наступает окончательный переход в жидкое состояние, которое характеризуется тем, что все молекулы (атомы) газа переходят в капли, которые оседают в жидкую фазу.

Суммируя вышесказанное, мы будем говорить, что любой газ состоит из *частиц газа*.

Во-вторых, мы говорим, что частицы газа не имеют внешней формы и внутреннего строения. Это надо понимать как абстрагирование от внешних форм и внутреннего строения частиц, составляющих газ. Ясно, что внешние формы и внутреннее строение различных молекул газов весьма разнообразны. Например, атомы инертных газов шарообразны, молекулы кислорода O_2, и галогенов Cl_2, F_2 и т.д., похожи на гантели, молекулы ациклических углеводородов (например бутана или пропана), представляют из себя цепочки атомов, а молекулы циклических углеводородов (например, циклопропана и циклобутана) – имеют вид приближающийся к виду кольца.

Мы же абстрагируемся от всех этих различий, с целью упрощения и представим себе, что любые частицы любого газа представляют собой нечто сферическое, не имеющее внутреннего строения. Рассмотрение конкретного вида формы и внутреннего строения оставляем для рассмотрения в теориях *реальных* газов.

1.10 Молекулярная кинетически-потенциальная модель идеального газа

Классическая молекулярно-кинетическая модель идеального газа (МКТ), приводимая в современных источниках как единственная теория для идеальных газов, является самой упрощенной, но не единственной.

Более адекватной моделью идеальных газов является молекулярная кинетически-потенциальная модель идеального газа (МКПТ)[23].

Предложенная модель МКПТ отличается от классической модели идеального газа[24] единственным дополнением, что вместе с кинетической энергией молекул у молекул идеального газа присутствует еще и потенциальное взаимодействие между молекулами.

В рамках классической теории идеальных газов возможны исключительно изотермические, изобарические и изохорические процессы.

Адиабатические процессы для идеальных газов классической молекулярно-кинетической модели идеального газа невозможны потому, что теплота идеального газа в рамках МКТ может быть изменена только путем передачи тепла от внешнего источника. Если нет теплообмена с внешней средой, то теплота идеального газа (в рамках МКТ) останется неизменной.

Соответственно невозможно применять уравнения Пуассона в рамках классической кинетической теории идеальных газов.

Совершенно естественно применение уравнений Пуассона в рамках кинетически-потенциальной модели идеального газа. Изменения температуры в теплоизолированной системе получаются в результате производства внутренней работы, совершаемой молекулами идеального газа против потенциальных сил взаимодействия молекул между собой.

1.10.1 Постановка молекулярной кинетически-потенциальной теории

Назовем такую модель идеального газа усовершенствованной или кинетически-потенциальной моделью идеального газа. Теорию, построенную на кинетически-потенциальной модели идеального газа, аналогично молекулярно-кинетической теории (МКТ), можно назвать молекулярной кинетически-потенциальной теорией (МКПТ).

В рамках усовершенствованной модели идеального газа становится понятен механизм изменения температуры теплоизолированного газа. При изменении потенциальной энергии атомов газа изменяется и кинетическая энергия тех же атомов, а т.к. температура газа определяется кинетической

[23] Выше та же самая теория с полным правом выше названа молекулярно-механической теорией (ММТ) газа. Важно понять, что и кинетически-потенциальная теория и механическая теория газа – это одна и та же теория, различные названия для одной и той же теории связано с тем, что в науке не существует соответствующего названия, и соответственно авторы пытаются найти адекватное название теории (Прим. Авт.).
[24] Имеется в виду расширенное понятие «идеального газа» в трактовке Ломоносова. См. выше.

энергией, то изменение температуры при изменении потенциальной энергии атомов газа совершенно логично.

Соответственно, в условиях теплоизоляции и при отсутствии внешней работы температура газа меняется из-за совершения внутренней работы, при которой часть потенциальной энергии взаимодействия атомов газа переходит в кинетическую энергию тех же атомов и наоборот (См. работы авторов [87, 88, 95, 97]).

Для усовершенствованной модели идеального газа задача определения параметров теплоизолированного газа (P, V, T) в конечном состоянии при известных начальных параметрах, при изменениях при изменениях либо давления, либо объема, решается в два этапа.

На первом этапе определяется изменение давления при отсутствии теплообмена с внешней средой из уравнения Пуассона в форме (3), а на втором этапе определяется температура системы из уравнения Клайперона-Менделеева (1) при известных P и V. Естественно, что можно решать наоборот, сначала определить из уравнения Пуассона в форме (4), а затем определить давление P из уравнения Клайперона-Менделеева (1) при известных T и V.

Разберем подробно еще одно несоответствие, встречающееся в учебной литературе. Вернемся к описанию опытов по расширению замкнутого газа. В [143, с. 76] при описании опыта по расширению газа в разделенном сосуде при убирании перегородки говорится, что «было бы ошибочным применять к начальному и конечному состояниям газа уравнения адиабаты» потому, что «Этот процесс не квазистатический. Сначала возникнет неравновесное состояние, сопровождающееся весьма бурными и сложными макроскопическими движениями газа. Затем эти макроскопические движения затухнут из-за внутреннего трения, их кинетическая энергия перейдет во внутреннюю энергию. В конце концов, установится равновесное состояние, в котором газ будет занимать весь объем цилиндра при постоянной плотности и температуре» [143, с. 76].

Возникает вопрос, а откуда у газа возникнет лишняя кинетическая энергия, которая затем может перейти во внутреннюю энергию? Как кинетическая энергия может перейти во внутреннюю, если согласно классической модели идеального газа кинетическая энергия атомов – это и есть внутренняя энергия.

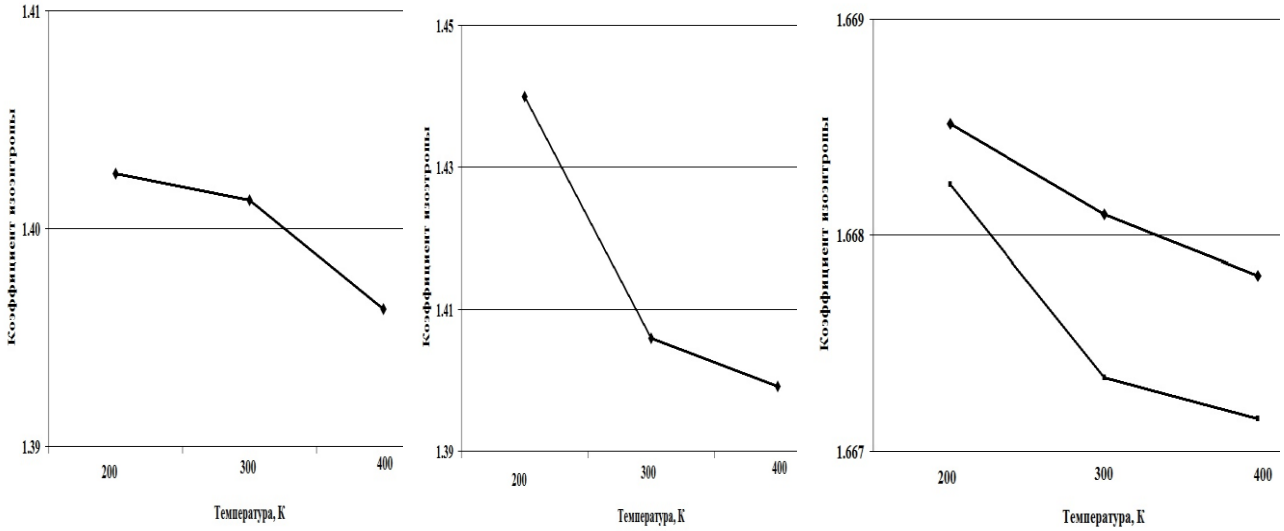
Подобные вопросы показывают, что на самом деле сложные рассуждения призваны скрыть саму суть происходящих процессов. Рассуждения становятся простыми, если признать сам факт существования потенциальной энергии атомов газа. Возражения о том, что при внезапном убирании перегородки возникают турбулентные потоки и вроде бы из-за этого нельзя применять уравнения адиабаты, легко преодолеваются тем, что нас интересуют не способы перехода от начального состояния к конечному, а взаимосвязь начального и конечного состояний.

Один из постулатов термодинамики гласит, что состояние термодинамической системы определяется термодинамическими параметрами и не зависит от процессов перехода к этому состоянию [169].

Независимо от того, в результате каких процессов быстрых турбулентных или медленных квазистатических система перешла от начального состояния к конечному, конечное состояние должно определяться одними и теми же параметрами. Иначе получится, что температура и давление газа будет зависеть не только от занимаемого объема, но и от того, за счет каких процессов было достигнуто данное состояние. Такого быть не должно.

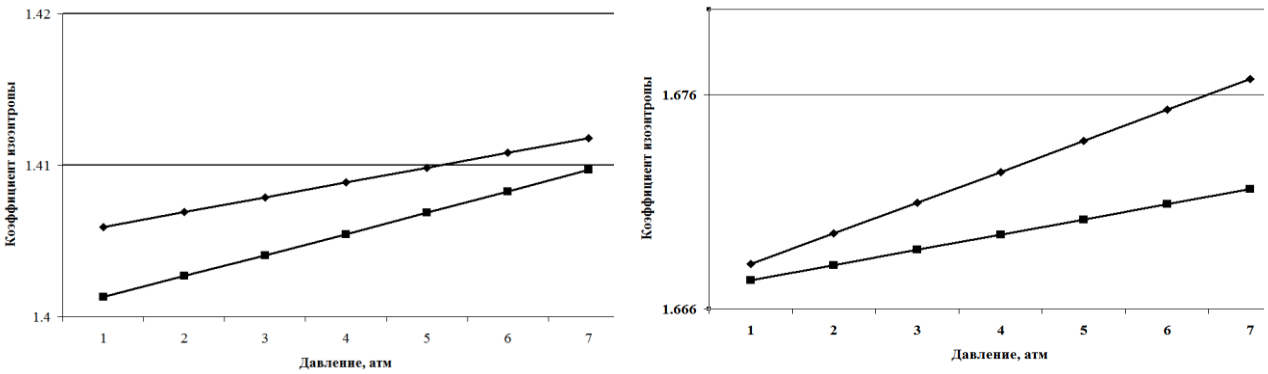
Значит, независимо от того, как было достигнуто равновесное состояние, параметры газа должны быть одинаковыми. Поэтому при описании опыта с убирающейся перегородкой мы должны сказать, что независимо от того, убираем мы перегородку быстро или очень медленно (чтобы исключить турбулентные потоки, а давление в цилиндре устанавливалось постепенно), то когда наступить окончательное равновесное состояние, совершенно не важно, как быстро или медленно была убрана перегородка.

Чтобы разобраться в данном вопросе, рассмотрим поведение показателя (коэффициента изоэнтропы) для реальных газов. На рисунках 1 и 2 представлены графики изменений показателя изоэнтропы γ в зависимости от температуры и давления для некоторых газов.



а) воздух б) водород б) гелий и аргон

Рис. 1.10.1 – Зависимость γ от температуры (по данным [141])



а) водород и воздух б) аргон и гелий

Рис. 1.10.2 – Зависимость γ от давления (по данным [141])

1.10.2 Обсуждение результатов

Из приведенных графиков (рисунки 8.1 и 8.2) хорошо видно, что показатель степени адиабаты γ зависит и от температуры, и от давления. Причем при больших изменениях *P* и *T*, зависимость показателя адиабаты реальных газов от *P* и *T* нелинейная. Т.е. практически показатель адиабаты представляет собой сложную функцию: $\gamma = \gamma(P,T)$. Реальный вид уравнения изоэнтропы для любого газа может быть установлен исключительно на основании опытных данных.

Значит дело не в том, что опыты разделенного цилиндра и опыта Клемана и Дезорма имеют различия в процессах, а в чем-то другом. По сути это совершенно аналогичные опыты.

Ответ на этот вопрос простой и указывается при описании опытов Клемана и Дезорма.

Все дело в том, что при этих опытах изменения давления в сотни и в тысячи раз меньше начальных и конечных давлений. А при опытах с разделенным цилиндром при изменениях объема в два раза, изменение давлений предполагается соответственно большим.

Т.е. уравнение адиабаты является приближенным и его можно применять исключительно для случаев очень малых изменений параметров системы. Адиабатные процессы еще называются изоэнтропийными, в которых энтропия системы остается неизменной. Но из опытов известно, что энтропия газа зависит и от давления, и от температуры, и только при очень малых изменениях параметров *P* и *T*, изменениями которых можно пренебречь, можно условно считать энтропию постоянной величиной. Именно в этих случаях и можно применять уравнения Пуассона.

Что делать, если необходимо просчитать ситуацию с большими изменениями параметров? Тут все будет зависеть от принятых допущений. Если принять допущение, что во всем диапазоне изменений газ остается идеальным, а показатель адиабаты сохраняет свое значение постоянным, то расчеты осуществляются согласно уравнению Пуассона. Если простые расчеты

оказываются слишком грубыми, то диапазон расчетов необходимо разделить на несколько диапазонов, в которых можно приближенно считать показатель степени адиабаты постоянным, но различным в каждом диапазоне.

Считая, что из начального состояния в конечное система переходит через соответствующее количество ступеней, предлагается рассчитывать через постепенный (пошаговый) переход от начального состояния в конечное исходя из опытных (справочных) данных численного значения показателя степени адиабаты в каждом диапазоне параметров температуры и давления.

Легко видеть, что предлагаемая кинетически-потенциальная модель идеального газа[25] – практически совпадает с моделью Ван дер Ваальса, т.е. признается и конечные размеры частиц газа (идеи Ломоносова) и потенциальные взаимодействия между частицами газа. Соответственно, уравнения состояния в рамках молекулярной кинетически-потенциальной модели газа будут совпадать с уравнением Ван дер Ваальса.

1.10.3 Выводы

1. Классическая молекулярно-кинетическая модель идеального газа (МКТ), приводимая в современных источниках как единственная теория для идеальных газов, является самой упрощенной, но не единственной.

2. Более адекватной и перспективной для исследования моделью идеальных[26] газов является усовершенствованная кинетически-потенциальная модель идеального газа (МКПТ).

3. Предложенная модель МКПТ отличается от классической модели идеального газа двумя естественными дополнениями, что собственные размеры молекул не нулевые. Второе дополнение состоит в том, что вместе с кинетической энергией молекул у молекул идеального газа присутствует еще и потенциальное взаимодействие между молекулами.

4. В рамках классической теории идеальных газов возможны исключительно изотермические, изобарические и изохорические процессы. Адиабатические процессы для идеальных газов классической молекулярно-кинетической модели идеального газа невозможны.

5. Адиабатические процессы в рамках классической МКТ невозможны потому, что теплота идеального газа в рамках МКТ может быть изменена только путем передачи тепла от внешнего источника. Если нет теплообмена с внешней средой, то теплота идеального газа (в рамках МКТ) останется неизменной. Соответственно невозможно применять уравнения Пуассона в рамках классической кинетической теории идеальных газов.

6. Совершенно естественно применение уравнений Пуассона в рамках кинетически-потенциальной модели идеального газа (МКПТ). Изменения

[25] Термин «идеальный газ» в данном случае, применяется в канве предложений авторов (прим. Авт).
[26] В рамках парадигмы расширения понятия «идеальный газ» (прим. Авт.).

температуры в теплоизолированной системе получаются в результате производства внутренней работы, совершаемой молекулами идеального газа против потенциальных сил взаимодействия молекул между собой.

1.10.4 Постулаты молекулярной кинетически-потенциальной (механической) теории газов:

1. Каждая частица имеет конечный объем, который в общем случае не может считаться пренебрежимо малым, по сравнению с объемом сосуда.
2. Каждая частица обладает кинетической энергией и находится в состоянии постоянного движения.
3. Соударения частиц между собой и со стенками сосуда абсолютно упруги.
4. Каждая частица взаимодействует с остальными частицами газа за счет дальнодействующих сил и т.о. имеет потенциальную энергию взаимодействия.

1.11 Об излучении атомов и молекул

Продолжим развитие теории идеальных газов. Выше мы обосновали, что молекулы газа имеют не только кинетическую, но и потенциальную энергию взаимодействия. Оказывается, что кинетическая и потенциальная энергии не являются единственными энергиями для молекул газа. Только упругими ударами между молекулами и упругими ударами со стенками сосуда, вкупе с потенциальными силами межмолекулярного взаимодействия дело не ограничивается.

Прежде чем рассматривать новые виды взаимодействия в газах, сделаем небольшое отступление.

1.11.1 Энергия фотона

Сделанный в [99] вывод о том, что действительная величина энергии фотона равна половине «энергии Эйнштейна», т.е. $E_ф = ½ mc^2$ решает еще один парадокс, который замалчивается в современной науке, а именно соотношение кинетической энергии и импульса фотона.

В механике известны следующие отношения между энергией и импульсом:

Во-первых, выражение кинетической энергии через импульс [142, с. 125]:

$$E_к = \frac{p^2}{2m} \qquad (1.11.1)$$

здесь $E_к$ – кинетическая энергия; p – импульс; m – масса.

Второе выражение в виде:

$$p = \frac{dE_к}{dv} \qquad (1.11.2)$$

где v – скорость.

Отсюда легко получить из уравнения Лагранжа II рода:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right)-\frac{\partial L}{\partial q_i}=0. \qquad (1.11.3)$$

где $L = (E_к + П)$ – функция Лагранжа, $\dot{q}_i$.– обобщеные скорости, q – обобщенные координаты.

Если же подставлять в приведенные формулы значения энергии и импульса фотона в современном виде, то получится несуразность.

Так как согласно современной науке, импульс фотона равен $p = mc$, а энергия фотона $E = mc^2$, то из (9.1) следует:

$$E_к=\frac{p^2}{2m}=\frac{(mc)^2}{2m}=\frac{mc^2}{2} \qquad (1.11.4)$$

Т.е., имеем половинное значение, никак не совпадающее с современной научной литературой, например [126].

Из второй приведенной формулы (9.2) получается:

$$p=\frac{dE_к}{dv}=\frac{dmc^2}{dc}=2mc \quad . \qquad (1.11.5)$$

Для импульса получается удвоенное значение. Что опять же не соответствует современной литературе [126].

Невозможно представить, что данных несоответствий никем незамечено, тем не менее, в современной научной литературе данные факты несоответствий никак не объясняются. Предложения авторов полностью убирает указанные несуразности.

Может показаться, что убирая одни несуразности, авторы вносят другие. Так, например, в современной научной литературе приравниваются две формулы, выражающие энергию фотона [60, с. 485]:

$$E=mc^2 \qquad (1.11.6)$$

и

$$E=h\nu \quad , \qquad (1.11.7)$$

здесь E – энергия фотона; c – скорость света; h – постоянная Планка; ν – частота излучения.

Приравнивая правые части обоих уравнений в виде $mc^2=h\nu$ в современной науке определяют все параметры фотона [126].

Если подставлять коэффициент ½ в уравнение (6), то неизбежно он должен появиться и в уравнении (7). Значит необходимо либо признать, что значение постоянной Планка завышено в два раза либо каким-то другим образом трансформировать формулу $E=h\nu$.

Этот вопрос легко разрешается, если признать другую гипотезу авторов, высказанную в статье «Вывод формулы связи энергии и частоты в макро- и микромеханике» [86], в которой авторы приводят классический вывод формулы Эйнштейна о связи энергии фотона и частоты излучения, в виде:

$$E=\frac{h\nu}{2}. \qquad (1.11.8)$$

В этом случае, коэффициент ½ присутствует в обоих уравнениях, выражающих энергию фотона

$$E = \frac{mc^2}{2} \qquad (1.11.9)$$

и

$$E = \frac{h\nu}{2} \qquad (1.11.10)$$

Таким образом практически ничего не меняется, за исключением исправления формул, выражающих энергию фотона. Так при приравнивании двух правых частей двух уравнений получим:

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{h\nu}{2} \qquad (1.11.11)$$

При сокращении в обеих частях коэффициента ½ получим привычный вид уравнения для фотона $mc^2 = h\nu$.

Следующий вопрос, который необходимо рассмотреть – это вопрос: а сколько все-таки излучается фотонов атомом, при переходе от возбужденного к стационарному (невозбужденному) состоянию?

Этот вопрос важный, т.к. Эйнштейн в своей работе ясно указывал, что при излучении атом теряет энергию mc^2, утверждая в явном виде, что должно излучаться обязательно два фотона [174, с. 36-38].

Ответ на вопрос, «а сколько фотонов излучает атом на самом деле?», проверен экспериментально Вальтером Боте в 1924 г. [144, с. 48].

Суть эксперимента состояла в том, что Боте облучал тонкую фольгу слабым потоком рентгеновских лучей. Под действием рентгеновского излучения фольга становилась источником вторичного излучения, которое улавливалось двумя счетчиками Гейгера, установленными с двух сторон от фольги. Два счетчика с разных сторон (справа и слева) понадобились для того, чтобы определить излучается вторичная волна в одном направлении или в двух направлениях одновременно. Результаты эксперимента Боте однозначно показали, что вторичные волны излучаются только в одном направлении, вправо либо влево, но никогда не в обоих направлениях одновременно.

Результаты опытов Боте однозначно говорят, что излучение фотонов в реальности происходит отдельными фотонами, а предположение Эйнштейна, что одновременно излучаются два фотона в противоположных направлениях – это чисто методический прием, который понадобился Эйнштейну для обоснования тезиса, что после акта излучения атом остается в состоянии инерционного движения.

Т.к. специальная теория относительности, на основе которой Эйнштейн выводил связь энергии и излучения, не предполагает переход от равномерного к ускоренному движению, Эйнштейн и ввел постулат о том, что излучение идет в две противоположные стороны, хотя это не имеет отношение к реальности.

1.11.2 Выводы:

1. Вывод, сделанный в статье авторов [99], что энергия фотона равна половине «энергии Эйнштейна», $E_ф = ½ mc^2$, полностью коррелирует с выводом авторов в другой статье, что в уравнение излучения черного тела (формулу Планка) должно входить выражение $E_{из}=½hν$, также с коэффициентом ½.
2. Эксперименты Боте, проведенные в 1924 г., ясно показывают, что атом в реальности излучает один единственный фотон, а не два, как принято в статье Эйнштейна и неявно подразумевается в современной литературе.

1.12 Причины броуновского движения

Рассмотрим вопрос о причинах броуновского движения. В современной научной литературе данный вопрос обходят глухим молчанием. Во всех учебниках и любой литературе, посвященной вопросам теплоты, говорится, что атомы нагретого вещества совершают хаотическое движение. Причем, чем выше нагрев (температура), тем быстрее движутся атомы вещества. А на вопрос, почему атомы нагретого вещества движутся в соответствии с температурой, никак не объясняется. Просто постулируется, что чем выше температура, тем выше скорость движения атомов. Каким образом тепловая энергия перетекает в энергию движения никак не комментируется.

Тем не менее, ответ очевиден. Причина броуновского движения в реакции на излучение. В любом нагретом веществе происходит постоянный обмен между излучением и атомами вещества. Любой атом, нагретый до любой температуры выше абсолютного нуля, излучает фотоны, в момент излучения атом испытывает отдачу и тем самым получает некоторый импульс движения. С другой стороны, при поглощении фотона излученного другим атомом он также воспринимает импульс поглощенного фотона.

Т.к., при излучении, также как и при поглощении фотона, атомом не существует выделенного направления, то движение атома после взаимодействия с фотонами равномерно распределены в пространстве (все направления равновероятны). Т.к., акты испускания и поглощения фотонов случайны по времени, то и движения атомов полностью хаотичны.

Что еще важно, чем больше нагрев, тем более энергичные фотоны излучаются атомами. Чем больше энергия излученных (поглощенных) фотонов, тем больше импульсы, полученные атомами в процессе взаимодействия с фотонным излучением.

Отсюда следует вывод:

Т.к., при излучении одного фотона атом будет испытывать отдачу, значит, атомы, излучающие фотоны, не останутся неподвижными, а будут двигаться с некоторыми скоростями. Причем, скорости, получаемые атомами будут строго соответствовать энергии излучаемых фотонов. Т.о. становится возможным

объяснить причину броуновского движения атомов нагретого вещества, в том числе и атомов газов.

При этом т.к. время испускания фотонов атомами случайно, а направления испускания фотонов, а значит и направление импульсов отдачи, равновероятны в любых направлениях, естественным следствием этого является хаотичность движения атомов в процессе броуновского движения.

1.13 Уравнения состояния в молекулярно-фотонной теории газа

Но прежде чем переходить непосредственно к последовательным доказательствам молекулярно-фотонной теории газов покажем, каким образом идеи МФТ могут помочь уточнить уравнения состояния газов.

Речь пойдет о знаменитом уравнении Ван дер Ваальса. Кажется, что уточнить упомянутое уравнение не возможно, однако это не так. Это ошибочное впечатление происходит из того, что, кажется, что в уравнении Ван дер Ваальса учтены все недостающие, по сравнению с теорией МКТ, свойства молекул газа, а именно конечные размеры молекул и взаимодействие молекул газа между собой, что приводит к появлению внутреннего давления не обусловленного внешними причинами.

Конечно, уравнение Ван дер Ваальса явилось крупным шагом вперед по сравнению с уравнениями МКТ, тем не менее точность уравнения Ван дер Ваальса в области критической точки газов недостаточна, особенно это заметно на некоторых газах. Понятно, для того, чтобы уточнить.

Такие возможности, в части уточнения уравнения Ван дер Ваальса дает именно учет взаимодействия молекул газа с фотонами.

В настоящее время в научной и учебной литературе принято считать, что основное уравнение идеального газа – это уравнение Клайперона-Менделеева. «Газ, состояние которого описывается уравнением Клайперона-Менделеева

$$pV=RT \qquad (1.13.1)$$

где p – давление, V – молярный объем, T – абсолютная температура (для одного моля газа), называется идеальным газом» [54, с. 52].

При этом уравнения Шарля, Гей-Люссака и Бойля-Мариотта считаются частными случаями уравнения Клайперона-Менделеева, т.к. легко могут быть получены из общего уравнения [66].

Отметим, что любое отклонение от модели молекулярно-кинетической теории (МКТ) рассматривается, как имеющее отношение к реальным газам. «Любой реальный газ становится идеальным в пределе высоких температур и низких плотностей» [45, с. 25]. «В феноменологической термодинамике ограничиваются формальным определением; идеальные газы есть гипотетические (реально не существующие) газы, подчиняющиеся уравнению Клапейрона» [45, с. 29].

На наш взгляд такое разделение на «идеальный газ» и «реальные газы», установленные фактически административно, можно считать неправомерными [94].

Во-первых, потому, что в физике термин «идеализация» применяется в смысле «упрощение». Пример, «идеальные механизмы» означают «механизмы без трения». Именно таким волюнтаристски-административным образом уравнения Ван дер Ваальса попали в разряд «реальных газов».

«Предпринималось много попыток для учета отклонений свойств реальных газов от свойств идеального газа путем введения различных поправок в уравнение состояния идеального газа. Наибольшее распространение вследствие простоты и физической наглядности получило *уравнение Ван де Ваальса*[27] (1873)» [157].

Для одного моля газа уравнение Ван дер Ваальса выглядит так:

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT\ , \qquad (1.13.2)$$

где p – давление, V – молярный объем, T – абсолютная температура, a – поправка, учитывающая силы притяжения между молекулами, b – поправка, учитывающая конечные размеры (собственный объем) молекул газа.

1.13.1 Постановка проблемы

Разберемся с уравнением Ван дер Ваальса подробнее.

Уравнение (2) отличается от уравнения (1) наличием двух членов, это член a/V^2, который называется внутреннее или молекулярное давление и постоянная b. Физический смысл постоянных Ван дер Ваальса разъяснен выше.

Различия уравнений (1) и (2) только в том, что в уравнении Ван дер Ваальса, в отличие от уравнения Клайперона-Менделеева, учитываются два фактора: это конечные размеры молекул и наличие притяжения между молекулами (потенциальную энергию взаимодействия). При этом все остальные свойства молекул газов полностью игнорируются.

Но как уже сказано выше, к идеальным газам стоит относить все модели гипотетических газов, в целях упрощения, игнорирующие некоторые свойства газов. Ясно, что подобные упрощения приводят к ограничениям практического применения упрощенных моделей: «Строго говоря, для каждого газа вследствие индивидуальных свойств его молекул должно быть свое собственное уравнение состояния. Нельзя, следовательно, слишком многого ожидать от уравнения состояния, не учитывающего многих индивидуальных свойств газов!» [130, с. 376].

[27] Вопреки распространенному сейчас мнению, Ван-дер-Ваальс не придумал свое знаменитое уравнение, а вывел его исходя из модельных представлений. Так коэффициент *b,* учитывающий собственный объем (конечные размеры), частиц газа впервые ввел Дюпре в 1864 г. Коэффициент, учитывающий потенциальные взаимодействия впервые ввел Гирн в 1865 г. Заслуга Ван-дер-Ваальса в том, что он не просто вывел свое уравнение, а дал интерпретацию введенных поправочных коэффициентов, названных его именем, на основе объективной модели газа (Прим. Авт.).

Добавим, что уравнение Ван дер Ваальса не только игнорирует индивидуальные свойства газов, но также не учитывает и многие общие свойства газов. Но именно упрощения позволяют строить, пусть и ограниченные, но ясные модели физики.

Тем не менее, многочисленные упрощения позволяют отнести уравнение Ван дер Ваальса не к теории реальных газов, а к теории идеального газа, понимая под словом «идеальный газ» упрощенную модель газов.

Согласно методике, предложенной в [94] уравнение Клайперона-Менделеева стоит относить к уравнению состояния *кинетической* модели идеального газа. А уравнение Ван дер Ваальса – к механической (кинетически-потенциальной) модели идеального газа. На основании того, что согласно начальным постулатам газ Клайперона имеет только кинетическую энергию частиц, а газ Ван дер Ваальса – и кинетическую и потенциальную.

Есть еще необходимые изменения, которые необходимо внести в теорию газов при переходе от кинетической (Клаузиуса) к механической модели (Ван дер Ваальса). Дело в том, что так называемые константы *a*, *b* и *R*, на самом деле не постоянные, а переменные. Для этого представим уравнение (11.2) в другом виде.

Умножив левую и правую части этого уравнения на V^2 и раскрыв скобки, приведем его к виду:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0 \quad . \qquad (1.13.3)$$

Отсюда следует, что уравнение Ван дер Ваальса имеет три корня, причем при $T > T_{кр}$ имеется только один вещественный корень и два комплексных.

При $T < T_{кр}$ уравнение Ван дер Ваальса имеет три различных вещественных корня. При $T = T_{кр}$ вещественные корни уравнения сливаются. Следовательно, для критического состояния уравнение имеет вид:

$$(V - V_{кр})^3 = 0$$

или

$$V^3 - 3V^2V_{кр} + 3VV_{кр}^2 - V_{кр}^3 = 0 \qquad (1.13.4)$$

Из сравнения уравнений (3) и (4) имеем:

$$3V_{кр} = b + \frac{RT_{кр}}{p_{кр}},$$

$$3V_{кр}^2 = \frac{a}{p_{кр}},$$

$$V_{кр}^3 = \frac{ab}{p_{кр}}. \qquad (1.13.5)$$

Равенства (11.5) являются системой трех уравнений с тремя неизвестными *a, b и R* , получим:

$$a = 3p_{кр}V_{кр}^2,$$

$$b = \frac{V_{кр}}{3},$$

$$R = \frac{8 p_{кр} V_{кр}}{3 T_{кр}} \quad . \qquad (1.13.6)$$

Соотношения (11.6) показывают, что для каждого реального газа необходимо вычислять его индивидуальную газовую постоянную R, которая отличается от молярной газовой постоянной $kN_м$, «причем оказывается, что индивидуальная газовая постоянная меньше, чем молярная.

Поскольку газовая постоянная пропорциональна числу молекул в моле, заключаем, что в критическом состоянии происходит уменьшение структурных единиц, образующих газовую постоянную, т. е. молекулы объединяются в комплексы. При удалении от критического состояния эти комплексы распадаются и индивидуальная газовая постоянная становится равной молярной.

Поэтому достаточно далеко от критического состояния в качестве постоянной R можно брать молярную газовую постоянную. При анализе явлений вблизи критического состояния необходимо пользоваться значением индивидуальной газовой постоянной» [121, с.244].

Причем вид соотношений (11.6) явно зависит от вида уравнения состояния, т.е. если вместо уравнения Ван дер Ваальса мы возьмем любое другое уравнение состояния, то вид соотношений, связывающих эмпирические константы и критические параметры будут другими. Т.о. поправочные коэффициенты в уравнении состояния, будь то уравнение Ван дер Ваальса, либо любое другое, индивидуальны для каждого газа.

Ученые неоднократно пытались улучшить уравнение Ван дер Ваальса, одну такую вполне удачную попытку предпринял Конрад Дитеричи.

Причем, в отличие от других исследователей, Дитеричи не просто эмпирически подбирал форуму уравнения, а теоретически обосновал необходимость внесения изменений в уравнение Ван дер Ваальса.

«Дитеричи указал, что, выясняя зависимость внутреннего давления от плотности, надо число «притягивающих молекул», распределенных внутри объема, считать пропорциональным объемной плотности, но число «притягиваемых молекул», расположенных в поверхностном слое, следует считать пропорциональным поверхностной, а не объемной плотности. Это верно, если разуметь под «слоем притягиваемых молекул» поверхностный мономолекулярный слой, т. е. слой, толщина которого не превышает диаметра молекулы.

Таким образом, вместо a/v^2 для внутреннего давления получается $a/v^{5/3}$.

Ван дер Вальсову объемную поправку Дитеричи оставил без изменения и придал уравнению состояния такой вид:

$$\left(p + \frac{a}{v^{5/3}}\right)(v - b) = RT \quad . \qquad (1.13.7)$$

Форма изотерм, вычерченных по этому уравнению, мало отличается от изотерм, вычерченных по уравнению Ван дер Вальса»[130].

В других случаях, когда авторы не обосновывают вносимые изменения, а эмпирически подбирают выгодные изменения, то вместо члена внутреннего давления a/V^2, подставляют член внутреннего давления в виде $a/[V(V-b)]$.

В таком виде член внутреннего давления присутствует в уравнениях Барнера-Адлера, Ли-Эрбара-Эдмистера и др.

«Чтобы получить совпадение с данными опыта и сохранить в то же время форму уравнения Ван дер Вальса, необходимо в различных интервалах температур и плотности пользоваться различными численными значениями величин *a* и *b*. Приходится, следовательно, признать, что эти величины являются функциями температуры и объема. Выполненное Ван-Лааром обстоятельное исследование этого вопроса показывает, что зависимость *a* и *b* от температуры и объема весьма сложна. Поэтому большого практического значения уравнение Ван дер Вальса не имеет. Главная его ценность в том, что качественно оно не теряет смысла при переходе к жидкому состоянию и приближенно отражает в весьма простой форме много важных закономерностей» [132, с. 447].

Но зависимость коэффициентов *a*, *b* и *R*, от давления, точнее от плотности, может быть и удастся как-то объяснить в рамках чисто механической модели газов, то зависимость тех же параметров от температуры в рамках механической модели не удастся объяснить никак. Это говорит о недостаточности механической модели газов.

1.13.2 Предложение авторов

Зависимость эмпирических параметров в уравнении состояния газов от температуры можно объяснить в рамках молекулярно-фотонной теории, предложенной в [87].

Тепловые фотоны, излучаемые молекулами газа механически, воздействуют на молекулы противоположно действию внешнего давления. При этом, количество тепловых фотонов зависит от плотности газа и количества фотонов (плотности излучения), а сила их воздействия на молекулы зависит от температуры [87].

Число столкновений между собой молекул газа равно:

$$\eta = \frac{1}{\sqrt{2}} n^2 \omega \bar{v} \quad , \qquad (1.13.8)$$

здесь n – концентрация молекул, σ – эффективное сечение молекул, $\bar{v}$ – среднестатистическая скорость молекул.

Энергия фотонов, испускаемых молекулами газа, согласно закону Стефана, пропорционально четвертой степени абсолютной температуры [139, с. 251]:

$$R = \sigma T^4 \quad . \qquad (1.13.9)$$

Согласно [87] количество фотонов пропорционально количеству ударов η, т.к. удары молекулы испытывают, как со стороны других молекул, так и со стороны фотонов, излученных другими молекулами (индуцированное

излучение), то давление, оказываемое на молекулы газа молекулярно фотонным газом пропорционально η^2:

$$p_ф \approx \eta^2 * \sigma T^4 = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} n^2 \omega \bar{v}\right)^2 * \sigma T^4 \quad . \qquad (1.13.10)$$

Можно записать уравнение фотонного давления для одного моля газа в виде:

$$p_ф = c n^4 T^4 = \frac{c\,T^4}{V^4} \quad , \qquad (1.13.8)$$

здесь c – эмпирическая константа, n – концентрация молекул газа, V – мольный объем газа, T – абсолютная температура.

Подставляя (11.11) в (11.2) получим уравнение состояния молекулярно-фотонной теории газов:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} - \frac{c\,T^4}{V^4}\right)(V - b) = RT \quad . \qquad (1.13.9)$$

Умножая обе части уравнения (11.9) на V^4 и, раскрыв скобки, получим:

$$V^5 - \left(\frac{RT}{p} + b\right)V^4 + \frac{a}{p}V^3 - \frac{ab}{p}V^2 - \frac{cT^4}{p} + \frac{cbT^4}{p} = 0\,. \qquad (1.1.10)$$

Полученное уравнение пятого порядка, имеющее пять корней, в критической точке все корни совпадают. В этом случае:

$$(V - V_{кр})^5 = 0 \qquad (1.13.11)$$

или

$$V^5 - 5V^4 V_{кр} + 10V^3 V_{кр}^2 - 10V^2 V_{кр}^3 + 5VV_{кр}^4 - V_{кр}^5 = 0 \quad . \qquad (1.13.12)$$

Из сравнения (11.9) и (11.10) получим:

$$5V_{кр} = \frac{RT_{кр}}{p_{кр}} + b \quad ,$$

$$10V_{кр}^2 = \frac{a}{p_{кр}} \quad ,$$

$$10V_{кр}^3 = \frac{ab}{p_{кр}} \quad ,$$

$$V_{кр}^5 = \frac{cT_{кр}^4}{p_{кр}}(1 - b) \quad . \qquad (1.13.13)$$

Соотношения (11.13) – это система четырех уравнений с четырьмя неизвестными: a, b, c и R.

Решая систему уравнений (11) получим:

$$a = 10V_{кр}^2\, p_{кр} \quad ,$$

$$b = V_{кр}\,,$$

$$c = \frac{V_{кр}^5}{T_{кр}^4(1 - V_{кр})} \quad ,$$

$$R = \frac{4V_{кр}\,p_{кр}}{T_{кр}} \quad . \qquad (1.13.14)$$

Одним из критериев проверки уравнений состояния служит соотношение

$$\frac{p_{кр} V_{кр}}{RT_{кр}} \qquad (1.13.14)$$

Для уравнения Клайперона–Менделеева соотношение (11.15) всегда равно 1. Для уравнения Ван дер Ваальса, для всех газов согласно литературе [69, с. 203] равно 0,375. Для уравнения (9), как легко видеть из (12), оно равно 0,25.

Оценим критические параметры и отклонения от экспериментальных данных некоторых веществ (таблица 1.13).

Таблица 1.13 – Критические параметры и отклонения от экспериментальных данных некоторых веществ

Вещество	$P_{кр}$, Мпа [150, с. 246]	$V_{кр}$, см^3/моль [150, с. 246]	$T_{кр}$, К [150, с. 246]	$\frac{p_{кр} V_{кр}}{RT_{кр}}$	Отклонение:	
					Уравнение Ван дер Ваальса	Уравнение МФТ (9)
Гелий	0,22899	57,8	5,2	0,3063	-0,0687	0,0563
Неон	2,72159	41,7	44,43	0,3074	-0,0676	0,0574
Аргон	4,8636	75,2	150,71	0,292	-0,08297	0,042
Криптон	5,4989	92,2	209,38	0,2914	-0,8361	0,0414
Ксенон	5,84037	119,5	289,74	0,2899	-0,0851	0,06987
Водород	1,29696	61,8	33	0,2923	-0,0827	0,04228
Азот	3,39844	90,1	126,25	0,29186	-0,0831	0,0419
Кислород	5,08044	78	154,78	0,30809	-0,0669	0,05809
Озон	5,5323	89,4	261,05	0,22799	-0,147	-0,022
Хлор	7,7108	124	417,15	0,2758	-0,9918	0,02582
Вода	22,128	56	647,3	0,230373	-0,1446	-0,01963
Аммиак	11,277	72,48	405,5	0,24257	-0,1324	-0,00743
Метан	4,6407	99	190,7	0,28991	-0,08509	0,03991
Этан	4,94466	148	305,3	0,28845	-0,08655	0,03845
Этилен	5,1169	124	282	0,27076	-0,10424	0,020757
Ацетилен	6,2416	113	309	0,27467	-0,10033	0,02467
Пропан	4,25565	200	368,8	0,277718	-0,09728	0,027718
Пропилен	4,62042	181	365	0,275719	-0,09928	0,025719
Бутан	3,79969	255	426,2	0,273573	-0,10143	0,023573
Изобутан	3,6477	263	408,1	0,282883	-0,09212	0,032883

1.13.3 Обсуждение результатов

Из таблицы видно, что отклонение от экспериментальных данных уравнения молекулярно–фотонной теории (МФТ) для всех приведенных в таблице веществ меньше, чем уравнения молекулярно-механической теории (Ван дер Ваальса).

Повышение точности особенно заметно на примерах водяного пара, аммиака и углеводородов, для которых отклонение уравнения МФТ в три–четыре раза меньше, чем отклонение уравнения Ван дер Ваальса.

1.13.4 Выводы

1. Выведенное уравнение четвертой степени обладает большей точностью приближения к эмпирическим данным, полученным в результате экспериментов.
2. Главное достоинство представленного уравнения в том, что оно выведено теоретически, а не просто введено эмпирически, без обоснований вводимых коэффициентов и самого вида уравнения.
3. Снижение отклонений от эмпирических данных показывает, что выбранное направление улучшения теории газов правильное.
4. Т.к., совпадение с эмпирическими данными нельзя признать идеальным, значит необходимо продолжать новые научные исследования в выбранном направлении.
5. Для продолжения теоретических разработок в выделенном направлении, придется определять и теоретически обосновывать дополнительные факторы, влияющие на поведение газа.
6. Все дополнительные факторы, введенные и обоснованные согласно предыдущему пункту, приведут к необходимости модернизирровать полученное уравнение состояния.

1.14 Постулаты молекулярно-фотонной теории газа (концепция авторов)

1. Каждый газ состоит из частиц газа. Причем, термин «частица газа» – не синоним понятия атом или молекула газа. Хотя в некоторых случаях, например, для инертных газов, эти термины часто являются синонимами, но даже для инертных газов это не всегда так. Под частицей газа мы будем понимать ассоциацию атомов или молекул с общей формулой X_n, где X – атом или молекула газа, так как это определяется в химии, а n – количество (переменное) атомов или молекул газа в ассоциации. Другими словами, любой газ состоит не из атомов или молекул, а из частиц газа, состоящих из большого или малого количества атомов и молекул.
2. Размеры частиц газа (количество молекул в ассоциации) определяются температурой и давлением. Чем ниже температура и выше давление, тем частицы газа крупнее. При температуре испарения или сублимации размеры частиц газа становятся настолько большими, что частицы теряют свойство летучести.
3. Частицы газа имеют хотя и малые, однако конечные, т.е. не нулевые размеры. Другими словами, даже при самых высоких давлениях, газ может быть сжат только до объема, занимаемого совокупными молекулами газа.
4. Частицы газа имеют как кинетическую, так и потенциальную энергии. Причем кинетическая энергия обусловлена хаотическими движениями частиц газа. А потенциальная энергия обусловлена взаимодействием (на расстоянии, без прямого контакта) частиц газа между собой.

5. Силы взаимодействия между частицами газа имеют электромагнитную природу.

6. Каждый атом или молекула излучает и поглощает фотоны по закону Стефана-Больцмана.

7. Взаимодействие частиц газа с фотонами дуально. С одной стороны, фотоны оказывают чисто механическое воздействие на частицы газа (типа давления света), с другой стороны, т.к. фотоны имеют электромагнитную природу, то оказывают влияние на электромагнитные связи между частицами.

8. Кроме энергии частиц газа в общий баланс энергии газа входит также и энергия фотонов.

9. Степень влияния фотонов на частицы газа зависит от мощности фотонов (температуры) и плотности газа (прозрачности).

10. Кроме внешней энергии (кинетической и потенциальной энергии взаимодействия между частицами) частицы газа обладают еще и внутренними видами энергии. В частности, потенциальная энергия связи атомов в молекулах, а также потенциальная энергия связи молекул в частицах газа.

11. Т.к. внутренняя энергия частиц является проявлением конкретного внутреннего строения частиц и далее конкретного внутреннего строения молекул и атомов, то в концепции идеального газа она не конкретизируется, а присутствует в формально-абстрактном виде.

12. Конкретные условия (температура, давление или плотность газа, химические свойства и т.д.) определяют степень влияния того или иного фактора: кинетической или потенциальной энергии, либо фактор воздействия фотонов на поведение частиц газа. Другими словами, внешние условия определяют, какими факторами можно пренебречь, а какие факторы являются решающими.

13. Исходя из расширенного понятия энергии газа, когда вместо одного вида энергии, конкретно кинетической, предполагается, что у газа имеется несколько видов энергии, модернизируется и понятие теплоты. Так в современной концепции принято считать, что теплота – это исключительно кинетическая энергия составляющих вещество атомов и молекул. В предлагаемой концепции, предполагается, что теплота – это консолидированная энергия разных видов, причем не только атомов и молекул, но и энергия фотонов, энергия которых принадлежит не атомам и молекулам вещества, а всему пространству, занимаемого веществом.

14. Решающее значение в фазовых переходах, в первую очередь это касается плавления и испарения (возгонки), принадлежит не энергии атомов и молекул вещества, а энергии фотонов. Которые влияют двояко, во-первых, создают избыточное давление, путем механического расталкивания молекул (атомов) и, во-вторых, образуют электромагнитное поле фотонов, которое ослабляет действие электромагнитных связей между атомами и молекулами.

1.15 Полная классификация моделей идеального газа

Выше авторы заявляли, что модель идеального газа, выдвинутая Даниилом Бернулли [46, с. 282] в 1738 г. и Джоном Герапатом [12] в 1816 г., является не единственной возможной.

Более того, предложенная Герапатом модель является искусственно ограниченной из числа возможных моделей [96].

Закономерен вопрос, а какие вообще возможны модели «идеального газа»?

Прежде чем ответить на этот вопрос, необходимо прояснить, что такое «идеальный газ» и чем он отличается от других газов?

Этот вопрос до сих пор не поднимался, т.к. априори считалось, что моделей идеального газа только одна, соответственно, современное понятие идеального газа по умолчанию связано с единственной моделью. Если же говорить, что моделей идеального газа может быть несколько, то необходимо четко оговорить, какие модели могут быть отнесены к моделям идеального газа, а какие выходят за рамки понятия «идеального газа».

1.15.1 Предложения авторов

В [96] авторы показали, что понятие «идеального газа» должно быть расширено не только на кинетическую модель газа[28], но и на потенциальную, а также на комбинации кинетической и потенциальной энергии частиц газа (механическая модель).

В статье [163] была предложена кинетически-потенциальная (механическая) модель идеального газа, предполагающая, что у молекул газа имеется не только кинетическая, но еще и потенциальная энергии. Соответственно, взаимодействие между молекулами происходит не только при непосредственном контакте, но и удаленно (потенциально).

Необходимо пояснить, что модель, предложенная в [163], отличается от модели, хорошо подтвержденной опытами Перрена, хотя и разработанной на основании работ Больцмана. Тем не менее, модель Больцмана-Перрена не является потенциальной моделью идеального газа, а является кинетической моделью идеального газа во внешнем потенциальном поле. Именно поведение идеального газа во внешнем потенциальном поле (гравитационном поле Земли) и было подтверждено в опытах Перрена.

Важно отметить, что Больцман, разрабатывая основы статистической физики, разрабатывал именно потенциальную модель идеального газа. «Пусть в пространстве дано n материальных точек с массами m_1, m_2, …, m_n. Действие каждых двух точек друг на друга – произвольная функция расстояния между ними. Силы, действию которых подвергаются точки, подчинены, следовательно,

[28] Которая, в научной и учебной литературе в настоящее время считается единственной моделью идеального газа (Прим. Авт.).

тому единственному условию, что они являются функциями положения всех точек и имеет потенциальную функцию» [48, с. 63].

Тот факт, что формула распределения Больцмана прекрасно работает и в случае применения кинетической модели газа во внешнем поле, связано с тем, что в основе метода Больцмана лежит допущение, что каждая частица газа имеет потенциальную энергию не зависимо от природы возникновения потенциальных сил. Это могут быть силы потенциального взаимодействия между молекулами газа, а могут быть силы потенциального взаимодействия с внешним потенциальным полем. Поэтому статистические формулы, выведенные из статистики Больцмана, прекрасно работают в обоих случаях, в том числе и в случае потенциальных взаимодействий между молекулами газа и в случае движения частиц во внешнем потенциальном поле при отсутствии межмолекулярных взаимодействий (кинетическая модель во внешнем поле).

Необходимо пояснить, почему мы называем кинетическую и кинетически потенциальную (механическую) модели разными моделями идеального газа. В первую очередь потому, что различия закладываются на уровне постулатов.

В настоящее время понятие «идеальный газ» предполагает, что атомы не взаимодействуют друг с другом и вся внутренняя энергия газа состоит исключительно из кинетической энергии атомов [165, с. 78].

Из сравнения постулатов современного понятия «идеальный газ» и предлагаемой авторами кинетически-потенциальной модели, видно, что постулаты сильно различаются и путать модели, построенные на принципиально различающихся постулатах, нельзя. Но при внимательном рассмотрении оказывается, что различия моделей не столько в постулатах, сколько в признании видов энергии, присущих частицам газа.

Так в модели Герапата частицы газа обладают исключительно кинетической энергией, соответственно признаются только взаимодействия путем соударений между частицами. Т.к. наличие никаких других видов энергии у частиц газа не признается, соответственно никаких других видов взаимодействия между частицами газа быть не может, по определению.

В модели, предложенной авторами, частицы газа обладают и кинетической и потенциальной энергиями. Соответственно предполагается, что частицы газа взаимодействуют не только путем соударений, но и путем дальнодействующих (потенциальных) сил.

Но этим количество возможных моделей идеального газа не ограничивается. Некоторые альтернативные авторы выдвигают еще одну модель идеального газа: потенциальную. Сущность этой модели в том, что частицы газа неподвижны, т.е. не обладают кинетической энергией[29]. Иногда такую модель газа называют «кристаллической»[30], т.к. предполагается, что частицы газа

[29] В принципе, такая модель может быть описана решеточной моделью с взаимодействием, если принять, что количество частиц газа n равно количеству ячеек разбиения N пространства, занимаемого газом [8].

[30] Не стоит путать эту модель газа с *моделью Изинга,* хотя у них много общего. Отличия же состоят в том, что модель Изинга разработана для магнетиков (Прим. Авт.).

располагаются на определенных расстояниях друг от друга по типу кристаллов. Но расстояния между частицами предполагается намного больше, чем в обычных кристаллах. При этом частицы газа взаимодействуют между собой исключительно за счет потенциальных (дальнодействующих) сил. Авторы считают такую модель неадекватной физической реальности, т.к. при этой модели очень трудно объяснить некоторые свойства газов, например, свободное расширение, взаимную диффузию и т.д. Тем не менее, отметим, что такая модель существует.

Можно отметить существование, как минимум, трех моделей идеального газа: кинетическая (Герапата), потенциальная (других авторов) и кинетически-потенциальная (механическая) (авторов статьи).

Аналитическая часть.

Закономерен вопрос, а сколько вообще возможно построить моделей идеального газа?

Из вышеизложенного следует, что моделей, возможно столько, сколько существует независимых видов энергии у частиц газа, плюс их комбинации. Можно подумать, что внесение любого известного вида энергии порождает еще одну (а с учетом комбинаций, намного больше) модель идеального газа. Например, можно ввести модель, учитывающую внутреннюю энергию взаимодействия электронов, ядерную энергию и т.д.

Казалось бы, что это породит все новые и новые модели идеального газа. Однако это не так. Для того, чтобы ответить на вопрос, сколько моделей идеального газа можно построить не выходя за рамки реальности и здравого смысла, необходимо ответить на вопрос, сколько видов энергии можно внести в модель идеального газа, чтобы модель это оставалась моделью «идеального газа», а не какой-то другой формации.

В связи с вышеизложенным, авторы заявляют, что различия моделей газа происходят из признания наличия различных видов энергии, присущих частицам газа. Причем в модели газов стоит включать только те виды энергии, которые влияют на взаимодействие между частицами газа.

Ядерную энергию, хотя она и присуща всем газам без исключения, не стоит включать в модели газа, т.к. ни величина[31], ни даже отсутствие этой энергии[32] никак не влияет на взаимодействие между частицами газа. Соответственно, для моделей идеального газа допустимы только те виды энергии, которые участвуют во взаимодействии между частицами газа и безразличны к конкретным химическим свойствам реальных газов.

Если принять данное определение термина «идеальный газ», то понятно, что все три модели, озвученные выше, полностью подходят под определение «моделей идеального газа». Стоит только определить иерархию моделей.

[31] Ядерные силы очень мощные, но при этом короткодействующие. Фактически, радиус действия ядерных сил не выходит за пределы ядра, именно поэтому они не участвуют в межмолекулярном взаимодействии (Прим. Авт).

[32] За исключением случаев радиоактивных газов, в ядрах которых происходят спонтанные ядерные реакции, которые влияют на физические свойства газов (прим. Авт.).

Сделать это легко, учитывая, что и кинетическая и потенциальная энергии являются частными случаями полной механической энергии. Т.о. и кинетическая (Герапата) и потенциальная (кристаллическая) являются частными случаями общей механической (потенциально-кинетической) модели, заявленной авторами статьи в [163].

1.15.2 Обсуждение результатов

На основе кинетической модели идеального газа Герапата была разработана и внедрена в научную практику молекулярно-кинетическая теория (МКТ). Из вышеизложенного следует, что МКТ является частным случаем молекулярно-механической теории газов, предлагаемой авторами статьи.

Кинетическая модель (МКТ) прекрасно работает при средних температурах и небольших давлениях. При сверхнизких температурах в области сжижения газов, когда кинетическая энергия частиц снижается до минимума, вступают механизмы ассоциации частиц газа в жидкое (или твердое) состояние и МКТ перестает работать адекватно. То же самое наступает при высоких давлениях, когда частицы газа сближаются до такой степени, что на первый план выступает потенциальное взаимодействие частиц между собой.

Как подтверждается многочисленными опытами, область хорошего согласия МКТ и экспериментальных данных – это невысокие температуры (около комнатной) и слабо разряженные газы.

Область преобладающей работы потенциальных сил уравнения для реальных газов низкая температура и большое давление.

Т.к. механическая модель идеального газа объединяет и кинетическую и потенциальную модели, то областью удовлетворительного согласия с экспериментами будет и область низких и высоких давлений, в тоже время области низких и средних температур.

Но картина не настолько благостная, как хотелось бы. Насколько механическая модель (кинетически-потенциальная) хорошо работает в пределах низких давлений и средних температур, настолько же она плохо работает в области высоких давлений и высоких температур. Несмотря на определенные успехи в этой области наблюдаются явные противоречия с опытными данными. Так в области высоких давлений и высоких температур существует область, характеризуемая такими особыми свойствами, что иногда это состояние выделяется в особое фазовое состояние вещества, называемое флюидом[33]. Объяснить поведение и свойства флюида очень тяжело в рамках не только МКТ, но даже в рамках общей механической модели газов.

В области средних давлений и средних температур, также существует несколько «загадок» для науки. В частности ограниченная область существования жидкостей. Известно, что любое вещество имеет две критические

[33] В России это же состояние часто называют «перегретым паром» или «сверхкритической жидкостью» (Прим. Авт.).

точки. Первая критическая точка олицетворяет собой нижний предел существования вещества в жидком виде. Ниже критической температуры $T_{кр1}$ и критического давления $P_{кр1}$, вещество не существует в жидком виде. Вещество напрямую переходит из твердого состояния в газ и обратно. Принято говорить, что вещество не испаряется из жидкости, а сублимирует (возгоняется) из твердого состояния.

Вторая критическая точка характеризуется тем, что при температуре и давлении выше критических ($T_{кр2}$ и $P_{кр2}$), не существует жидкости в обычном виде[34]. Существование флюида также невозможно объяснить с точки зрения не только МКТ, но и с точки зрения обобщенной механической модели газов.

Все эти вопросы подробно освящены и разбираются в статье [87]. Там же предложена фотонно-механическая модель идеальных газов в смысле понятия «идеальный газ», описанного выше в данной статье. В [87] приведены доказательства, что введение в молекулярную теорию газов и жидкостей фотонных взаимодействий не является несовместимыми с механическими моделями идеальных газов, в том числе и МКТ, а, наоборот, являются необходимыми дополнениями к механическим моделям идеальных газов.

Только объединенная механически-фотонная модель идеальных газов является самой удачной комбинацией, объясняющей максимум свойств известных в настоящее время газов и жидкостей. Причем во всех достигнутых в настоящее время диапазонах температур и давлений.

Суммируя вышесказанное можно сказать, что ответ на вопрос, поставленный в заголовке статьи, будет учет всех возможных вариантов различных моделей идеальных газов, составленных на различных видах энергий частиц газов, влияющих на различные виды взаимодействия частиц газа и жидкостей. Исходя из предыдущих работ авторов данной статьи, можно констатировать, что общее количество моделей идеального газа равно семи (3! + 1 = 7). Седьмая модель фотонно-механическая, объединяющая кинетические (МКТ), а также потенциальные взаимодействия между частицами газа и взаимодействия частиц газа с фотонами излучаемыми частицами газа.

1.15.3 Выводы

1. Молекулы газа, кроме кинетической энергии, также имеют и потенциальную энергию. Этот факт подтверждается и теоретически и экспериментально. Т.е. они обладают полной механической энергией.
2. Определение «идеального газа» как газа, состоящего из гипотетических частиц, имеющих исключительно кинетическую энергию при полном отсутствии потенциальной энергии, при этом еще и не имеющих размеров,

[34] Для фазового состояния вещества в области выше $T_{кр2}$ и $P_{кр2}$ придуманы особые названия, в России преобладает название «сверхкритическая жидкость», за рубежом чаще используется термин «флюид», по сути это одно и тоже. Состояние вещества, при котором оно имеет плотность, соответствующая плотности жидкости, но не имеет главного признака жидкости – явно выраженной линии фазового раздела. Т.е. сверхкритическая жидкость или флюид занимает любой выделенный объем, т.о., фактически является газом, а не жидкостью (Прим. Авт.).

является избыточной идеализацией. Т.к. сильно сужает область применения данной модели в узких рамках внешних условий, при высокой температуре и малых давлениях, т.е. при условиях, когда размеры молекул не играют роли, а потенциальные взаимодействия между молекулами исчезающе малы и поэтому могут быть приняты равными нулю. Во всех остальных случаях подобная модель «идеального газа» будет неработоспособна.

3. Признание наличия у молекул «идеального газа» конечных размеров и наличие полной механической энергии позволит расширить рамки применимости моделей «идеального газа» на области низких температур либо высоких давлений.

4. Наиболее полная модель «идеального газа» должна включать в себя, кроме механических взаимодействий между молекулами газа (кинетических и потенциальных), еще и взаимодействия с фотонами, которые излучают и поглощают молекулы газа. Кроме этого, при высоких давлениях нельзя игнорировать реальные размеры молекул газа.

5. Т.к., в действительности механический импульс передается от молекулы к молекуле, следует говорить о передаче механического импульса от молекулы к молекуле не напрямую, как это принято считать в молекулярно-кинетических теориях газов, включая и теорию Ван дер Ваальса, а через посредство фотонов.

6. Обобщая все виды взаимодействия, которые могут испытывать молекулы газа, можно сформулировать следующее определение: «идеальный газ» - это газ, состоящий из гипотетических молекул, имеющих конечные размеры, обладающих полной механической энергией (кинетической и потенциальной), взаимодействующих с фотонами (другими словами, излучающих и поглощающих фотоны), но не имеющих химических свойств реальных молекул газов.

7. При области отдельных внешних условий (давления и температуры), когда влияние отдельных взаимодействий становится исчезающе малым, возможна дополнительная идеализация модели газа, например:

8. При высокой температуре и низком давлении расстояния между молекулами большие, поэтому размеры молекул несущественны и потенциальные взаимодействия между молекулами крайне малы. Если прозрачность газа высокая, значит взаимодействиями с фотонами можно пренебречь. В этих условиях кинетическая модель (МКТ) будет вполне работоспособна, что и подтверждают эксперименты.

9. При низкой температуре и высоком давлении можно пренебречь кинетической энергией молекул, но потенциальные взаимодействия и размеры молекул будут иметь решающее значение. При этом, хотя плотность газа будет высокой, а значит, будет низкой прозрачность газа, но энергия излучаемых фотонов будет низкой (из-за низкой температуры), значит и взаимодействием с фотонами (в первом приближении) можно пренебречь. В этих условиях вполне работоспособной будет потенциальная (решеточная) модель идеального газа.

10. При высокой температуре и высоком давлении невозможно игнорировать взаимодействие молекул газа с тепловыми фотонами. При высокой температуре молекулы газа излучают высокоэнергетические тепловые фотоны, а высокая плотность заставляет интенсивно поглощать фотоны (низкая прозрачность), соответственно, необходимо строить молекулярно-фотонную модель газа.
11. Расширенная модель «идеального газа» приведенная в п. 6, позволяет охватить практически весь диапазон внешних условий, при которых вещество существует в виде газа: от самых низких до самых высоких температур и давлений. При этом не понадобится, как это происходит в современной литературе, один и тот же газ при одних условиях (высокой температуре и низком давлении) называть газ «идеальным», а при всех остальных внешних условиях тот же самый газ называть «реальным».

1.16 Компактное ядро или тонкая оболочка

Сделаем небольшое отступление. Рассмотрим вопрос о причинах обширности предлагаемых постулатов. Количество которых, намного превосходят по объему принятых в современной науке постулатов «идеального газа».

Согласно Лакатосу любая исследовательская программа, если это именно программа, а не «теория одного факта»[35], по сути «тришкин кафтан». Любое лаконичное ядро, для практического применения обрастает таким большой и толстой оболочкой дополнительных постулатов, пояснений, и эмпирических аксиом, что маленькое по объему ядро практически теряется на фоне оболочки.

Так происходит, например, в механике, компактное ядро, состоящее всего из трех законов Ньютона, для инженера-практика фактически имеет мало пользы, т.к. на практике ему приходится учитывать многочисленные добавления и поправки исходя из того, что законы Ньютона написаны для идеально твердых, идеально упругих и абсолютно недеформируемых тел.

Ни одно из условий механической идеальности на практике не исполняются, тем более, что условия идеальности в реальности не совместимы.

С другой стороны развернутое ядро максимально приближенное к реальности не имеет обширной оболочки, т.к. большинство необходимых качеств, необходимых для применения на практике, заложено в самом ядре.

Т.к. авторы имеют целью максимальное приближение теории к практике, но никак не наоборот, сказывается инженерное образование, авторы и пошли по пути укрупнения ядра, чтобы снизить необходимость в накручивании эмпирических наворотов оболочки (по Локатосу).

[35] Так в науке принято называть умозрительные теории, призванные объяснить один единственный факт, или очень ограниченный набор фактов, которые не вписываются в общую теорию, тем не менее, которые нельзя замолчать или отвергнуть (Прим. Авт.).

1.17 Параметры термодинамического состояния газа

1.17.1 Фактор сжимаемости

Существует мнение, что «наиболее удобной мерой неидеальности является фактор сжимаемости $Z = pV_m/RT$, поскольку для идеального газа $Z = 1$ при любых условиях» [52].

Например, предлагается: «Термическое уравнение состояния реального газа можно представить в форме

$$pv = zRT \quad ,$$

где z – коэффициент сжимаемости, являющийся сложной функцией температуры и плотности (или давления)» [40].

Но в качестве параметра для определения термодинамического состояния системы газов, сжимаемость не очень подходит, т.к. во-первых, имеет сложную зависимость от давления и температуры. Любые объяснения, почему и от чего зависит сжимаемость газов, определяется принятой моделью строения газов.

В [40] приводится вид функции сжимаемости для всех реальных газов (рис. 16.2), причем «для общности в качестве параметров здесь использованы приведенное давление $\pi = p/p_к$ и приведенная температура $\tau = T/Tк$, где $p_к$ и $T_к$ – параметры вещества в критической точке.

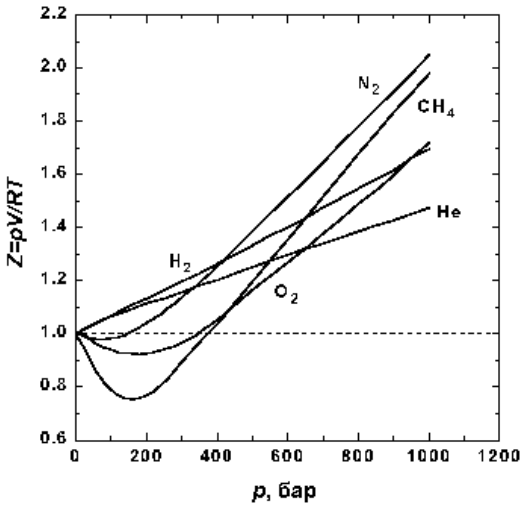


Рис. 17.1 – Зависимость фактора сжимаемости некоторых газов от давления при 298 К [124]

Поскольку для идеального газа при любых параметрах z=1, этот график наглядно представляет отличие удельного объема (плотности) реального и идеального газов при одинаковых параметрах» [40].

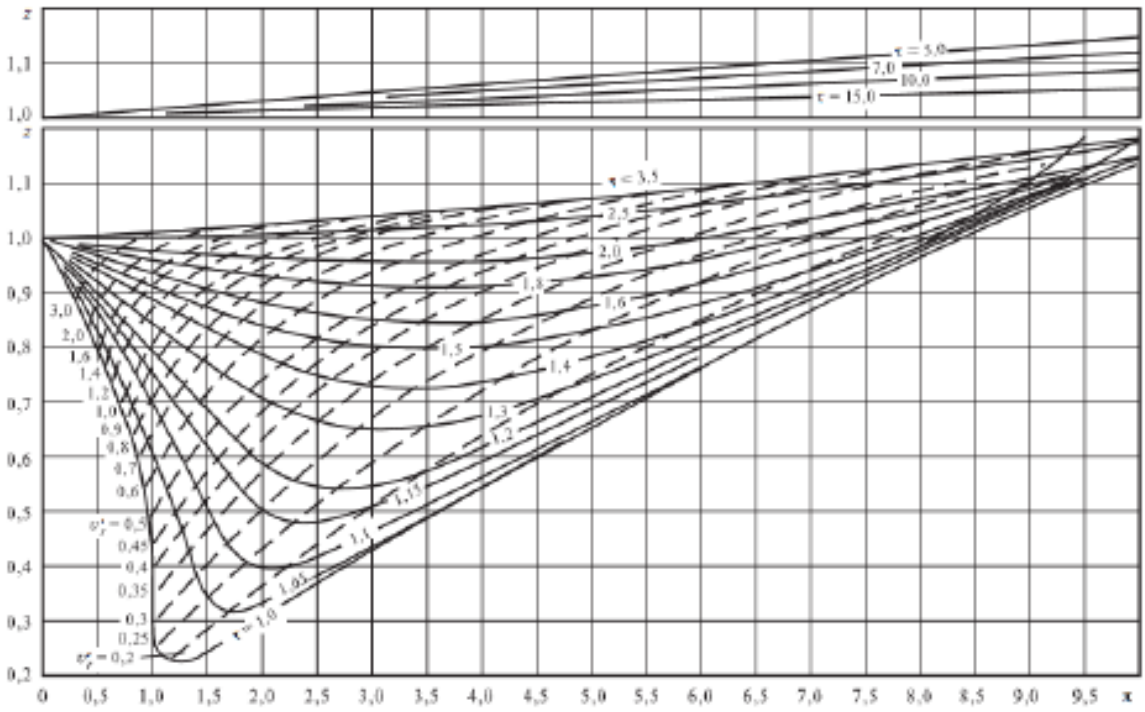


Рис. 17.2 – Функция зависимости сжимаемости реальных газов от давления и температуры

Во-вторых, сжимаемость газов не может быть непосредственно измерена в процессе рабочего цикла термодинамической системы, а только в ходе специально проводимых экспериментов.

В-третьих, сжимаемость газов, в действительности представляет собой, не одну кривую, а семейство кривых, при разных температурах и одном и том же давлении, либо при одинаковой температуре, но разных давлениях, сжимаемость газа разная. В практической работе, сжимаемость газов не измеряют, а рассчитывают по соответствующим расчетным формулам, согласно официально признанным методикам. Поэтому сжимаемость газов, может и хорошо характеризует неидеальность газов, но не может быть принята в качестве начального параметра в теории реальных газов.

Посмотрим, что еще может послужить заменой давления, как начального параметра. Для этого надо обратить внимание на параметры, которые используются в статистической теории газов.

Анализ литературы показывает, что все статистические модели реальных газов строятся с использованием такого параметра как концентрация. Концентрация – это количество атомов (молекул) в единице объема.

Это совсем не удивительно, т.к. именно концентрация определяет средние расстояния между молекулами газа, а значит и потенциальные силы дальнодействия молекул. Например, по теории Ван дер Ваальса или любой другой. Затем, после установления законов поведения статистической системы в

зависимости от концентрации, переходят к обычным термодинамическим характеристикам: *P, V* и *T*.

Применение давления как термодинамического параметра совершенно оправдано в теории идеальных газов, в которой атомы взаимодействуют только при абсолютно упругих столкновениях во время хаотического теплового движения. Согласно теории идеальных газов, связь между давлением и плотностью газа очень проста [116]:

$$P = N\,k\,T \qquad (1.17.1)$$

здесь P – давление, МПа; N – концентрация (1/м^3); T – температура.

При постоянной температуре зависимость между концентрацией и давлением линейная:

$$P = const*N \qquad (1.17.2)$$

Концентрация N равна количеству молекул в единице объема. Концентрация связана с плотностью простым соотношением:

$$\rho = N*m \qquad (1.17.3)$$

где ρ – плотность, N – концентрация, m – масса молекулы.

Другими словами, в теории идеальных газов давление газов линейно пропорционально плотности газа.

Для реальных газов это никогда не так. В теории реальных газов учитываются силы взаимодействия потенциального характера. «Реальные газы отличаются от своей модели - идеальных газов - тем, что их молекулы имеют конечные размеры и между ними действуют силы притяжения (при значительных расстояниях между молекулами) и отталкивания (при сближении молекул друг с другом)» [174].

Это приводит к тому, что плотность реальных газов будет нелинейная, и простой заменой концентрации на давление в объеме, как это спокойно делается в теории идеальных газов не обойтись.

Традиция определения параметров газа от давления идет с тех пор, когда в науке было неизвестно, что газы состоят из атомов [89, с. 36-65], и поэтому ученые не могли оперировать понятиями концентрации атомов в газах. Продолжение этой порочной практики считаем не целесообразным. Тем более, как сказано выше в теории реальных газов, напрямую говорится о значении концентрации, но в окончательных уравнениях «по старинке» переходят к давлению.

На рис. 17.3 приведен графики изменения плотности гелия в зависимости от давления. Жирной линией проведена теоретическая прямая исходя из модели идеального газа.

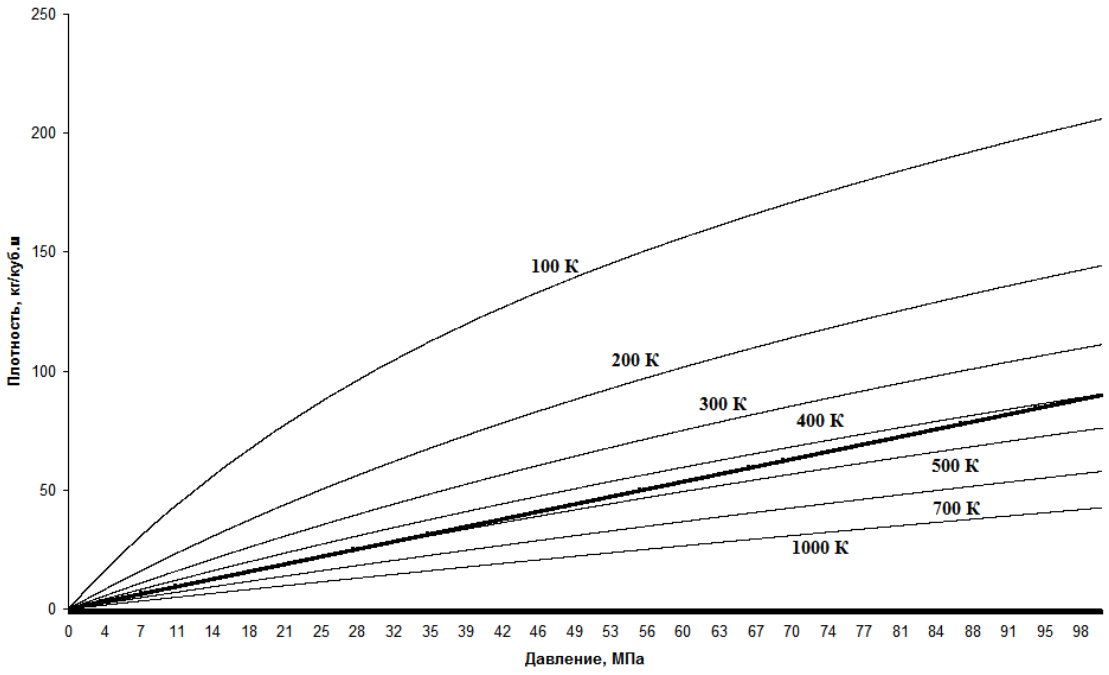


Рис. 17.3 – Зависимость плотности гелия от давления (по данным [156]).

Из рисунка 17.3 явно видно, что для график функции для гелия, не только не совпадает с теоретическим, но зависимость плотности от давления не линейная.

Мы выбрали гелий, не только потому, что характеристики этого газа хорошо изучены, но в первую очередь потому, что гелий самый химически инертный газ. В силу своей инертности он не расположен образовывать соединения в молекулы и прочие агрегации. Т.е., по своим химическим свойствам он наиболее близок к идеальному газу.

1.17.2 Плотность или концентрация

При обсуждении сжимаемости в качестве начального параметра мы говорили, что основной недостаток сжимаемости как параметра – это не прямые измерения, а расчетные значения. В отличие от сжимаемости плотность газов может измеряться непосредственно, как в неподвижных газах (в резервуарах), так и проточных в трубопроводах. Существуют несколько типов плотномеров, как для жидкостей, так и для газов. Хотя плотномеры дороже манометров, но выигрыш в практических применениях может быть ощутимым.

Т.о., исходя из современных теорий реальных газов, представляется более логичным определять свойства газов, в зависимости не от давления, а от плотности.

В первую очередь потому, что все модели статистической физики строятся именно на понятии концентрации, а не на понятии давления.

Во-вторых, потому, что именно плотность наиболее близка к понятию концентрации и легко переводится одно в другое.

В-третьих, даже если какая либо характеристика газа (теплоемкость, теплопроводность и т.д.) линейно зависит от плотности в соответствии с моделями статистической теории газов, то перевод значений этих свойств в зависимость от давления будет вносить дополнительную нелинейность зависимости плотности от давления. Тем более, если зависимость функции нелинейная.

В качестве примера рассмотрим графики динамической вязкости гелия.

На рис. 17.1 приведены графики зависимостей динамической вязкости гелия от давления в диапазоне температур от 100 К до 1000 К (по данным [145]).

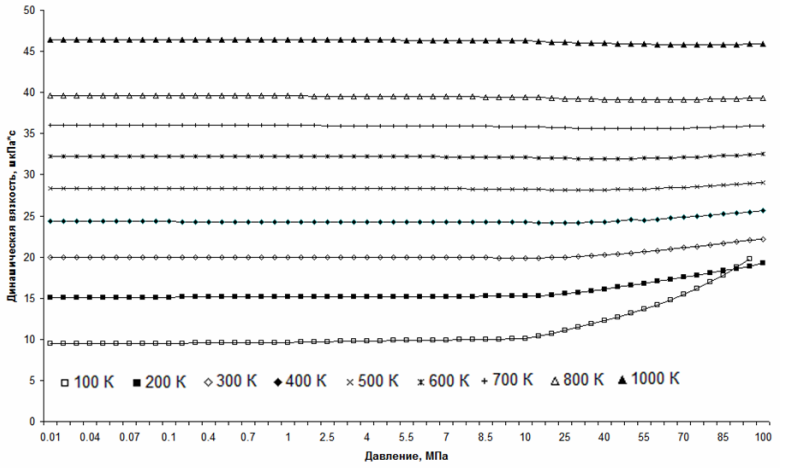


Рис. 17.4 – Зависимость динамической вязкости гелия от давления (по данным [145])

Для сравнения приведены графики зависимости динамической вязкости от плотности газа (рис.17.5).

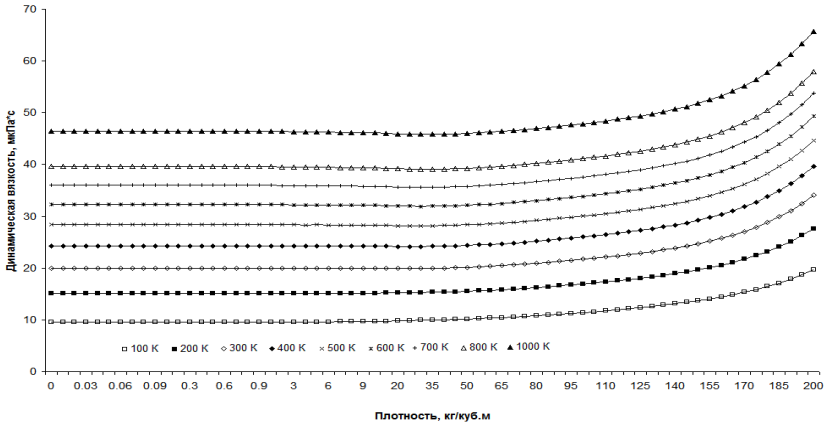


Рис. 17.5 – Зависимость динамической вязкости гелия от плотности газа (по данным [145])

Из приведенных графиков хорошо видна разница в представлениях одного и того же свойства газа в зависимости от различных параметров.

Первое, что можно сказать, это то, что графики зависимости динамической вязкости от плотности выглядят проще, чем зависимость динамической вязкости от давления именно, по причине нелинейности зависимости концентрации от давления.

В частности, графики вязкости от давления меняют свое направление изменения. Причем при низких температурах так быстро, что линии даже пересекаются.

Причем, если при низких температурах (нижние линии на рис. 3), в условиях высокого давления поднимаются вверх, при средних температурах – горизонтальные, а при высоких температурах (верхние линии) немного, примерно на 2 % опускаются вниз.

На графиках же зависимости от плотности – все линии почти параллельны на всем протяжении и совершенно не меняют своего поведения.

Но то, что графики в зависимости от плотности (концентрации) выглядят проще, это не самое важное.

Главное – это гносеологическое значение такого перехода к другому параметру.

1.17.3 Различные уравнения

Реальный газ не описывается уравнением Клайперона-Менделеева для идеальных газов. Поэтому в связи с потребностями практики предпринималось много попыток составить уравнение состояние реальных газов.

В настоящее время нелинейности, возникающие от нелинейности плотностей при различных давлениях, компенсируют введением дополнительных нелинейных коэффициентов либо дополнительных нелинейных членов.

Зачастую наиболее удачным оказывается комбинированный способ.

Наиболее известные уравнения для реальных газов приведены в таблице 1.17.1.

Таблица 1.17.1 – Уравнения для реальных газов

Наименование уравнения	***Уравнение***
Ван дер Ваальса (1873)	$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$
Дитеричи (1898)	$p = \frac{RTe^{-a/RTV}}{V-b}$
Бертло (1900)	$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}$
Вириальное (Камерлинг-Оннес) (1901)	$p = \frac{RT}{V}\left\{1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \ldots\right\}$

Битти-Бриджмена (1927)	$p = \frac{(1-\gamma)RT(V+\beta)-\alpha}{V^2}$, где $\alpha = a_0\left(1+\frac{a}{V}\right)$, $\beta = b_0\left(1-\frac{b}{V}\right)$, $\gamma = \frac{c_0}{VT^3}$
Редлиха-Квонга (1949)	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0,5}V(V+b)}$,

Причем некоторые уравнения являются уточнением уравнения Ван дер Ваальса (Дитеричи и Бертло), а уравнения Битти-Бриджмена и Редлиха-Квонга являются эмпирическими, без физического обоснования.

При этом Редлих в своей статье пишет, что уравнение не имеет теоретического обоснования, а является по сути, удачной эмпирической модификацией ранее известных уравнений [52].

Большое количество уравнений связано с тем, что ни одно уравнение не описывает поведение реальных газов при всех возможных условиях (температурах и давлениях). Каждое уравнение имеет области, в которых оно лучше других описывает состояние газа. Но в других условиях то же самое уравнение имеет большие отклонения от экспериментальных данных.

На практике в виде прямых расчетов применяется только уравнение Ван дер Ваальса, ввиду его простоты. Для остальных уравнений обычно применяются либо диаграммы, либо таблицы вычисленных значений.

Значение уравнения Ван дер Ваальса не только в том, что оно является самым простым, но оно еще имеет ясный и простой физический смысл. «Несмотря на то, что уравнение Ван дер Ваальса является приближенным уравнением, оно достаточно хорошо отвечает свойствам реальных веществ, так что основные положения теории Ван дер Ваальса сохраняют силу и по настоящее время, подвергнувшись в современных теориях лишь некоторым уточнениям и дополнениям» [52, с. 59]. «Уже указывалось, что современная теория уравнения состояния реальных газов базируется на принципиальных положениях теории Ван дер Ваальса и развивает эти положения далее, причем, располагая мощным математическим аппаратом статистической механики, она получает возможность производить все расчеты не приближенно, но вполне точно» [52, с. 60].

В приведенной цитате явно указывается, что для точных расчетов на основе физических моделей используется аппарат статистической механики.

Дело в том, что термодинамика наука феноменологическая. Получать экспериментальные данные состояния газов при различных термодинамических параметрах и аппроксимировать наиболее подходящим уравнением термодинамики можно даже не имея никаких представлений о внутренних механизмах протекающих в газах процессов. Именно так и поступали авторы газовых законов: Лавуазье, Бойль, Мариот и др.

Но если пытаться вникать в суть происходящих в газах процессов, то неизбежно необходим математический аппарат, учитывающий взаимодействие составляющих газы молекул и атомов. Именно таким аппаратом и является статистическая физика.

Но в статистической физике свои проблемы.

«Точный теоретический расчет статистической суммы газов или жидкостей с произвольным гамильтонианом (2.6) – задача, которая лежит далеко за пределами возможностей современной статистической физики». [124].

Хотя, «можно сделать ряд разумных и достаточно хороших приближений, которые позволяют оценить статистическую сумму (2.1) и конфигурационный интеграл (2.8) для реальных газов, состоящих из валентно насыщенных молекул» [64]. Задача все еще далека от завершения.

Не последнюю роль в сложившихся трудностях, лежащих перед исследователями реальных газов, играет разумный выбор начальных параметров.

Проведем методический анализ применяемых в теории газов начальных параметров.

В настоящее время в научной и учебной литературе используется следующие термодинамические параметры: P (давление), V (объем) и T (температура). Если температура и объем не вызывают никаких сомнений, то давление, как термодинамический параметр, вызывает определенные вопросы.

С уравнениями Дитеричи, Бертло, Битти-Бриджмена, Редлиха-Квонга все понятно, по сути, они являются улучшениями уравнения Ван дер Ваальса, ничего не меняя по сути в теории Ван дер Ваальса, причем улучшения состоят во введении в уравнение дополнительных нелинейных коэффициентов, но с использованием коэффициентов Ван дер Ваальса (a и b), характеризующих размеры молекул и потенциальные силы взаимодействия.

Между тем особняком стоит уравнение Камерлинг-Оннеса. Собственно с работы Камерлинг-Оннеса началось развитие, т.н. решеточной модели газа.

Причем то, что Камерлинг-Оннес впервые вместо конечных формул во всех предыдущих теориях перешел к бесконечному ряду, не является главным отличительным признаком вириального уравнения.

«Поведение реального газа можно описать с высокой точностью с помощью вириального уравнения (или уравнения с вириальными коэффициентами). Идея состоит в отказе от минимального числа параметров и использовании бесконечных рядов – разложений по степеням 1/V :

$$pV_m = RT\left(1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + \ldots\right). \qquad (1.17.4)$$

Коэффициенты B_2, B_3, ... (которые зависят от температуры и природы рассматриваемого газа, но не зависят от плотности и давления) называются соответственно вторым, третьим, ... вириальными коэффициентами. Первый вириальный коэффициент равен 1. Второй вириальный коэффициент обычно

более важен, чем последующие, поскольку для большинства случаев $B_2/V_m >> B_3/V^2_m >> ...$.

Уравнение состояния в виде бесконечного ряда (18.1) было предложено Тиссеном в 1885 г. Однако основное развитие вириальное уравнение получило в 1901 г. в работе Камерлинг-Оннеса, который рассмотрел несколько вариантов этого уравнения и предложил называть его коэффициенты вириальными» [64].

Отметим, что уравнение состояния в виде бесконечного ряда не является чем-то особо новым, в физике многие уравнения применяются в виде бесконечных рядов, только потому, что именно бесконечный ряд позволяет наиболее точно аппроксимировать любую функцию с любой точностью. Именно это свойство бесконечных рядов позволило исследовать Камерлинг-Оннесу несколько вариантов подобных рядов и окончательный вид уравнения просто оказался наилучшим.

«Если подходить к вириальному уравнению только как к эмпирическому уравнению состояния, то оно имеет ряд недостатков. Например, как показывают экспериментальные данные, сходимость ряда не очень хорошая, особенно в области высокой плотности. Кроме того, при высоких плотностях для удовлетворительного описания экспериментальных данных необходимо использовать большое число членов ряда, а для этого нужно экспериментально определять большое число вириальных коэффициентов. Более того, часто тот же набор экспериментальных данных можно более точно описать с помощью других эмпирических уравнений с меньшим числом параметров.

Настоящая отличительная черта вириального уравнения в другом, «исключительная важность вириального уравнения состояния заключается в том, что это единственное из известных уравнений состояния, имеющее строгую теоретическую основу[36]. Как будет показано в главе 2, каждый вириальный коэффициент можно выразить через силы межмолекулярного взаимодействия. Так, второй вириальный коэффициент отражает парные взаимодействия, третий – тройные и т.д. Таким образом, вириальное уравнение состояния позволяет объяснить свойства газа с позиции межмолекулярных взаимодействий»[64].

«Следует отметить, что вычисление вириальных коэффициентов газовых смесей в настоящее время не имеет серьезного теоретического обоснования и проводится по полуэмпирическим формулам» [176]. «Статистическая физика дает формулы для вычисления вириальных коэффициентов, если известен потенциал взаимодействия между молекулами газа. Таким образом, проблема отыскания потенциала взаимодействия и невозможность вычисления старших вириальных коэффициентов делают ограниченным применение уравнения состояния в вириальной форме» [176, с. 105].

Самое главное, «при использовании вириального уравнения следует помнить, что число членов в нем бесконечно, и если применяется разложение с конечным числом членов, как это практически и бывает, то коэффициенты

[36] Кроме уравнения Ван дер Ваальса (Прим. Авт.)

такого разложения не являются, строго говоря, вириальными коэффициентами. Разница между вторым коэффициентом полинома низкого порядка и действительным вторым вириальным коэффициентом, который требуется знать, обычно очень мала, так как последний является определяющим членом ряда. Однако это не относится к третьему и четвертому коэффициентам в конечном разложении; они могут очень сильно отличаться от третьего и четвертого вириальных коэффициентов» [104, с. 78].

Но у вириального уравнения есть еще один недостаток, который слабо отражается в литературе. Этот недостаток состоит в том, что вириальные коэффициенты отражают только парные, тройные и т.д. связи. «Это справедливо тогда, когда отношение радиуса сил взаимодействия к среднему расстоянию между частицами (отношение пропорционально плотности N/V) является малым (по сравнению с единицей) параметром и поэтому допустимо само разложение внутренних параметров системы по степеням этого параметра. В системах с «далекими» силами взаимодействия между частицами (например, в плазме), где каждая частица взаимодействует с совокупностью других частиц, вириальная форма уравнения невозможна» [43, с. 32].

Другими словами, вириальные коэффициенты второй, третий, четвертый и т.д., уравнения состояния, например, гелия, описывают состояние когда образуются молекул He_2, He_3, He_4 и т.д. Но в отличие от обычных химических связей эти молекулы образуются только при повышении давления и распадаются, как только давление снижается.

Кажется, что это противоречит сведениям из химии, но это кажущееся противоречие. Т.к., якобы одноатомность гелия устанавливается не напрямую, а из косвенных признаков, а существенное значение второго вириального коэффициента указывает, что и при н.у. количество атомов гелия связанных в молекулы He_2 в газе, не малое.

Сказанное полностью подтверждают и исследования спектров газов при различных давлениях. Так, еще Бунзен и Кирхгофф заметили, что если подавать водород в бунзеновскую горелку с давлением не менее 2 атм, то спектр пламени будет непрерывным, а не линейчатым как положено для атомов.

Спектр водородного пламени становится линейчатым, соответствующим для атомов, при давлениях существенно ниже, чем 2 атм.

Более обширное исследование спектров различных газов при различных давлениях в гейслеровских трубках предприняли немецкие исследователи Плюккер, Вюльнер и Цольнер в период с 1854 по 1879 гг. [21, 22, 31-36, 38]. Их исследования показали, что спектры при низких давлениях линейчатые, соответствующие спектрам отдельных атомов. При повышении давления спектры переходят в полосатые (молекулярные), при дальнейшем повышении давления, полосы постепенно расширяются, и при высоких давлениях переходят в непрерывный спектр, соответствующий непрерывному телу, типа твердого тела.

Вюльнеру принадлежит идея, что при разных плотностях в газах наблюдается процесс изомеризации, а различные изомеры, образующиеся при различных плотностях газов, дают различные спектры. Эта идея высказана в статье Вюльнера «Ueber den allmählichen Uebergang der Gasspectra in ihre verschiedenen Formen»[37] [35].

Т.е. уравнение Камерлинг-Оннеса, как практическая реализация модели решеточного газа, является необходимым дополнением к теории Ван дер Ваальса. Но рассматривать его надо не как альтернативу, а именно как дополнение.

Ошибка в альтернативном рассмотрении теорий Камерлинг-Онесса и Ван дер Ваальса в том, что эти две теории описывают различные свойства молекул газов. Теория Ван дер Ваальса вводит конечные размеры молекул и потенциальные силы взаимодействия (ван-дер-ваальсовские силы), а решеточная модель вириального уравнения описывает объединения атомов в молекулы при подходящих термодинамических условиях.

Но в обоих случаях важно отметить два момента. Во-первых, в обе модели первоначально строятся, используя концентрации, которая коррелирует с плотностью, но никак не с давлением. И только в окончательном виде переходят к давлениям.

Во-вторых, кроме нелинейностей связанных с взаимодействием посредством ван-дер-ваальсовых сил и статистическим характером образования молекул, также нелинейным, в окончательные уравнения вносятся дополнительные (методические) нелинейности связанные с нелинейной зависимостью плотности от давления.

Т.е., существенным, опять же является не давление, а плотность газа.

Попытки же противопоставить две теории приводят только к тому что, либо вириальные коэффициенты приходится подбирать таким образом, чтобы в них, неявным образом, учитывались параметры Ван дер Ваальса (a и b), либо параметры Ван дер Ваальса необходимо подбирать такие, чтобы в них, опять же в неявном виде, содержались вириальные связи. Такое положение еще больше запутывает ситуацию, как в одной теории, так и в другой.

Из всего вышеизложенного следует, что в теории реальных газов необходимо отказаться от давления, как параметра, характеризующего состояние термодинамической системы газов и перейти к такому параметру как плотность газов.

Теперь перейдем к новым возможностям, которые предоставляет новый подход к теории реальных газов. Для этого рассмотрим поведение таких термодинамических функций как теплоемкость и теплопередача газов при различных давлениях и плотностях.

[37] О постепенном переходе спектров газов в различные формы (Пер. Авт)

Выше на рисунках уже приведены сравнительные графики функций зависимостей динамической вязкости гелия от давления (рис. 17.4) и в зависимости от плотности (рис. 17.5).

В зависимости от давления функция динамической вязкости сложная и не совсем понятная, а в зависимости от плотности она становится простой и понятной. При повышении плотности до определенного предела, динамическая вязкость практически остается постоянной, а затем повышается по параболе. Причем чем при любых температурах параболическая зависимость почти одинаковая. Параболы практически параллельны друг другу.

Приведем для сравнения графики функции теплопроводности в зависимости от давления (рис.17.6) и плотности (рис. 17.7) при различных температурах.

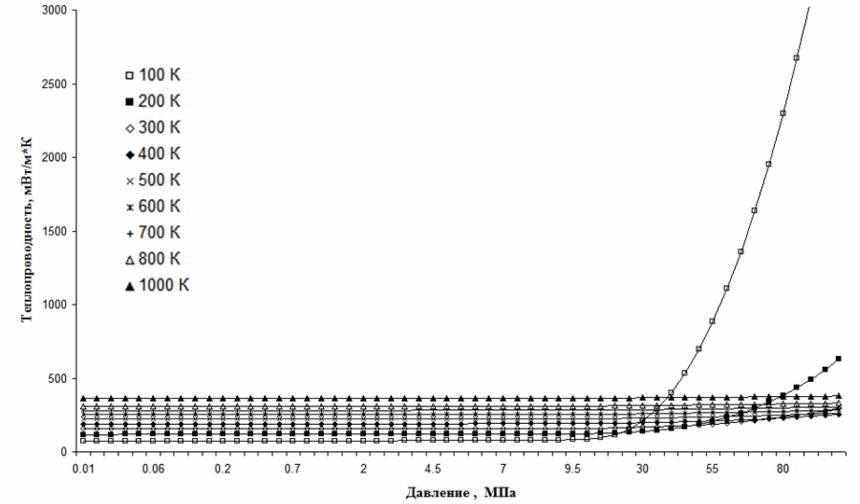


Рис. 17.6 – Зависимость теплопроводности гелия от давления (по данным [145]).

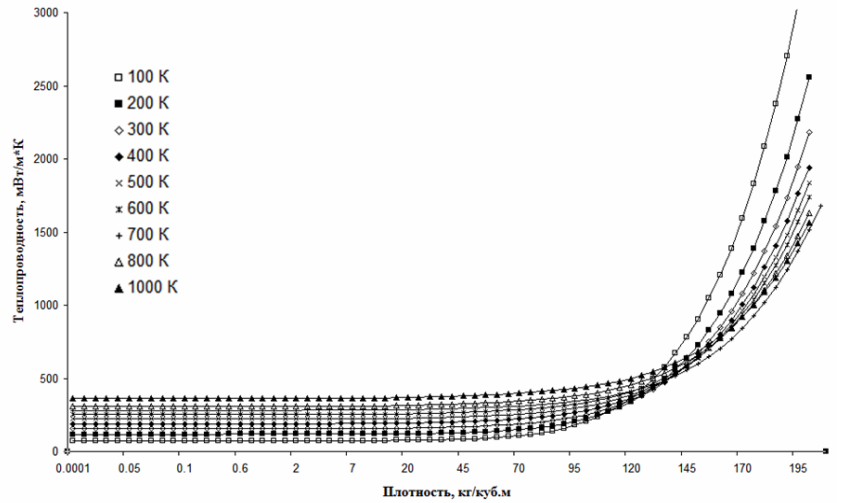


Рис. 17.7 – Зависимость теплопропроводности гелия от плотности (по данным [145]).

На приведенных графиках видно, что ситуация внешне напоминает графики динамической вязкости, но с некоторыми отличиями.

Важны не внешние отличия графиков, а возможности, которые предоставляют различные представления одних и тех же термодинамических функций. Уже сказано, что основным недостатком имеющихся уравнений состояния является то, что нет ни одного уравнения, которое бы описывало состояние газов во всем диапазоне термодинамических параметров. Поэтому сравним возможности составления подобного уравнения для функции теплопередачи гелия в зависимости от давления и плотности.

Если попытаться аппроксимировать приведенные графики полиномами шестого порядка

$$c_p = a_1(T)\,\rho^6 + a_2(T)\,\rho^5 + a_3(T)\,\rho^4 + a_4(T)\,\rho^3 + a_5(T)\,\rho^2 + a_6(T)\,\rho + a_7(T), \quad (1.17.5)$$

где ρ – плотность газа, $a_i(T)$ – коэффициенты зависящие только от температуры, то, как приведено в таблице 1.17.2, функция теплопроводности идеально аппроксимируется полиномом в зависимости от плотности и плохо в зависимости от давления.

Таблица 1.17.2 – Достоверность аппроксимации

Температура	Достоверность апроксимации [1)], R^2 % в зависимости от	
	давления	плотности
100 К	99,92	100
200 К	99,98	100
300 К	99,99	100
400 К	99,94	100
500 К	99,89	100
600 К	99,86	100
700 К	99,85	100
800 К	99,83	100
900 К	99,84	100
1000 К	99,82	100
1) погрешность достоверности аппроксимации менее 0,01 %		

Приведенные в таблице 3 цифры, говорят сами за себя. Если уравнение аппроксимации зависимости теплопроводности от давления совпадает с экспериментальными данными с некоторой погрешностью, то уравнение зависимости теплопроводности от плотности совпадает точно. Эти различия в погрешности как раз и говорят о внесении дополнительных нелинейностей при пересчете плотности в давление.

Аппроксимацию полиномом шестой степени, авторы также выбрали не случайно. Т.к. уравнение Ван дер Ваальса и все его модификации содержат

члены объема в степени не выше второй (V^2). В свою очередь, т.к. объем это третья степень размера

$$V = a^3 \quad , \qquad (1.17.6)$$

где a – характерный объем, занимаемый молекулой газа[38].

Отсюда следует, что

$$V^2 = a^6 \quad . \qquad (1.17.7)$$

Причем в последних формулах, *a* - это размер условного куба, занимаемого одной молекулой, другими словами, объем, внутри которого молекула не встречается с другими молекулами, то с полным правом можно назвать *a* – средней величиной длины свободного пробега.

1.17.4 Выводы

1. Доказательством влияния на поведение газов влияния тепловых фотонов, при различных условиях, может служить опытные данные по сжимаемости газов при различных условиях.
2. Объяснить поведение функции сжимаемости современные теории реальных газов не в состоянии. Ни при изменении плотности, и тем более при различных температурах. Т.к. согласно современным теориям отталкивание молекул должно наблюдаться только при сближении молекул меньше размеров молекул. А от температуры сжимаемость газов не должна зависеть вовсе.
3. Гипотеза о существенном влиянии тепловых фотонов на механические свойства газов может объяснить поведение коэффициента сжимаемости газов.
4. При увеличении плотности газа коэффициент сжимаемости растет потому, что вместе с увеличением плотности газов растет и количество фотонов оказывающих механическое влияние на молекулы газа.
5. При повышении температуры растет энергия тепловых фотонов, поэтому растет и фактор сжимаемости (сопротивление газа сжатию). Т.к. более энергичные фотоны оказывают более сильное механическое влияние (сильнее расталкивают) на молекулы газа. Именно поэтому коэффициент сжимаемости растет в диапазоне температур от 10 К до 150 К.
6. При температурах более 150 К количество тепловых фотонов оказывающих механическое влияние на молекулы газа падает, т.к. увеличивается излучение газа вовне. Все большее количество фотонов уходит из объема газа.
7. Уменьшение количества фотонов в объеме газа снижает внутреннее давление газа и, соответственно, коэффициент сжимаемости снижается.

1.18 О механизмах теплопроводности газов

Объяснения теплопроводности газов имеются во всех современных теориях, например, в теории идеальных газов (МКТ), что в теориях реальных

[38] Не путать с решетчатой моделью газа (прим. Авт)

газов: теории Ван дер Ваальса, решеточной модели (Камерлинг-Оннеса) и некоторые др. Все объяснения обоснованы в книге Ж. Фурье «Аналитическая теория теплоты» 1822 года [7].

В своей работе Фурье основывается на МКТ, т.е. теплопередача осуществляется только за счет передачи энергии молекул при столкновениях. Согласно этой теории теплопередача не зависит от плотности или давления, а только от температуры.

В самом деле, при увеличении плотности уменьшается длина свободного пробега молекул, соответственно, учащаются столкновения, и увеличивается скорость передачи тепла от молекулы к молекуле.

При этом удлиняется цепочка, необходимая для передачи тепла от одной стенки до другой, и тоже пропорционально плотности. Так что эти два механизма полностью компенсируют друг друга, в результате, теплопередача не должна зависеть от плотности, о чем и сообщают все учебники, например, [116 с. 708]; [144, с. 386]; [147, с. 345]. Ясно, что такое объяснение прямо противоречит экспериментальным данным.

Продолжим рассматривать графики реальной теплопроводности, чтобы изучить характеристики возможных механизмов теплопроводности.

На рис. 18.1 приведен график зависимости теплопроводности гелия при 100 К, в диапазоне от 0,0001 до 0,4 кг/м^3.

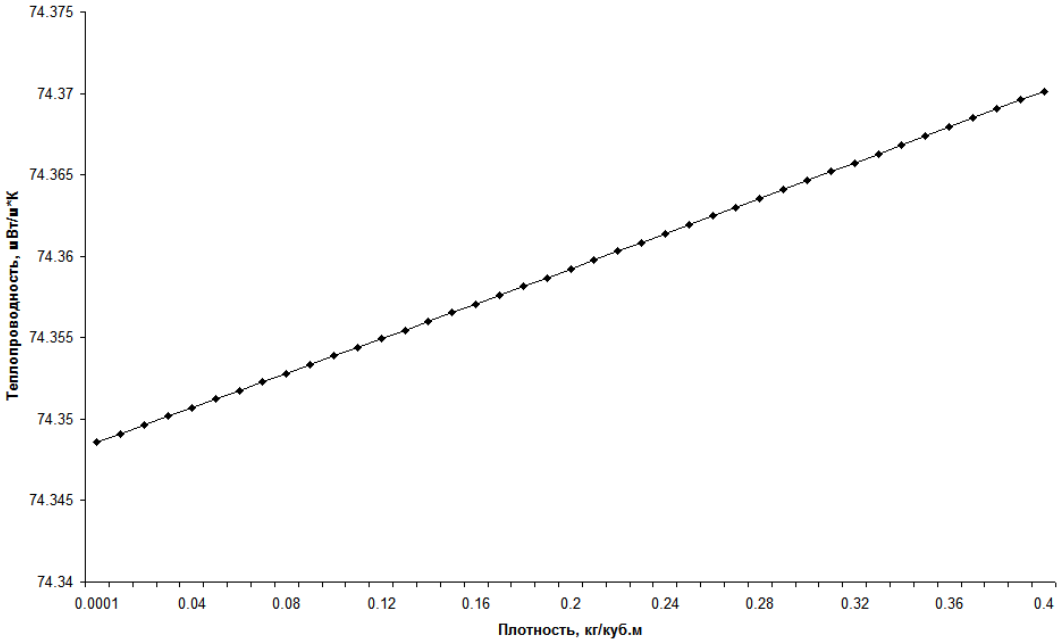


Рис. 18.1 – Зависимость теплопроводности гелия от плотности при 100 К (по данным [145])

Линия на рис 19.1 идеальная прямая с уравнением функциональной зависимости:

$$\lambda(\rho, T) = a_0(T)\,\rho + a_1(T) \quad , \qquad (1.18.1)$$

где $\lambda(\rho, T)$ – коэффициент теплопроводности, $a_0(T)$ - коэффициент первого порядка, $a_1(T)$ – свободный член.

Аналогично проходят графики функций $\lambda(\rho, T)$ в диапазоне температур от 100 К до 1000 К. Значения коэффициентов приведены в таблице 4.

Таблица 1.18 - Значения коэффициентов

	100 К	200 К	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К	900 К	1000 К
a_0	0,0005	0,0008	0,0011	0,0014	0,0016	0,0018	0,002	0,0021	0,0023	0,0024
a_1	74,348	118,14	155,87	189,98	221,89	252,24	281,33	309,37	336,49	362,7

По таблице видно, что коэффициенты зависят от температуры. Но если с коэффициентом $a_1(T)$ все понятно, это член, который следует из теории теплоемкости Фурье. Это тепло, передаваемое посредством передачи энергии при упругих ударах молекул газа. Как следует из теории Фурье этот коэффициент зависит только от температуры и не зависит от плотности газа.

С другим коэффициентом сложнее.

Необходимость дополнительных объяснений о механизмах теплопроводности газа следует из того, что современные теории не могут объяснить поведение этой функции. Графики функции теплопроводности имеют два различных участка: почти горизонтальный и резко поднимающийся вверх.

Причем первый участок только кажется горизонтальным из-за малого масштаба графиков. В действительности он тоже наклонный, теплопроводность всюду повышается с увеличением плотности, но угол наклона при не высоких плотностях небольшой и резко возрастает, когда плотность достигает некоторого предела.

Библиография данной научной проблемы вполне характеризуется перечнем [80, 82, 100, 117]. Но механизм теплопроводности, описанный в современной учебной и научной литературе, применим только к области малых плотностей газов.

На рис. 18.2 приведены графики теплопроводности гелия при больших плотностях, характеризующее вышесказанное.

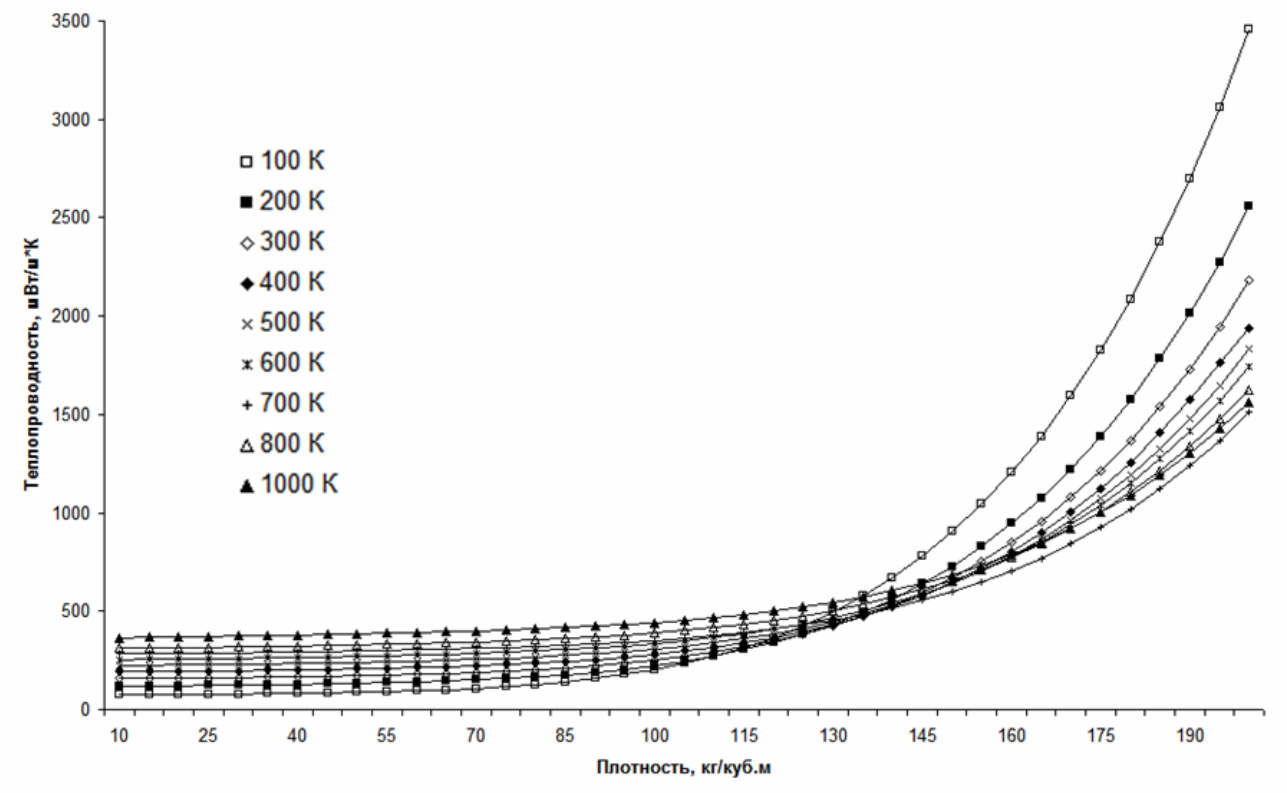


Рис. 1.18 – Теплопроводность гелия при больших плотностях, (по данным [145])

Именно при малых плотностях теплопроводность газа повышается линейно, как и предсказывается современными теориями теплопроводности. Но в области высоких плотностей теплопередача повышается по кубической параболе (рис. 1.18), т.е. согласно уравнению:

$$\lambda(\rho, T) = a_0(T)\,\rho^3 + a_1(T)\,\rho^2 + a_2(T)\,\rho + a_3(T) \quad . \qquad (1.18.2)$$

Как уже сказано в [88] реализуется какой-то другой механизм, отличный от механизма, описанного выше.

Отличия теплопроводности газов при малой и большой плотности в том, что при малых плотностях молекулы газа сталкиваются относительно редко. Так как средняя длина пробега молекул относительно большая, то при больших плотностях средняя длина пробега существенно сокращается, т.о., фотоны излучаются чаще в силу вынужденного излучения [101].

Основной поток передачи тепла идет уже не путем передачи от молекулы к молекуле, согласно модели идеального газа (МКТ), а путем столкновений фотонов с молекулами, при которых происходит передача импульса и поглощение фотона. Такая передача тепла проходит намного быстрее, т.к. скорости фотонов намного превышают скорости молекул.

Если при малых плотностях газа передача тепла механизм «фотон-молекула» играет подчиненную роль, а передача тепла от молекулы к молекуле

основную, то при больших плотностях, наоборот передача тепловой (кинетической) энергии от молекулы к молекуле становится второстепенной, а на первый план выходит передача тепла от фотонов к молекулам.

Это означает, что причин повышения теплопроводности газов по крайней мере две. Причем первая причина «работает» в области не высоких плотностей, а вторая в области высокой плотности газа. Соответственно и механизмов, объясняющих такое поведение должно быть как минимум два. Скорее всего, в области низких и средних плотностей работает первый механизм, а с некоторого предела подключается второй.

Возможно, постоянно работают оба, но различается степень влияния. Возможно, на первом этапе (при низких плотностях) существенно влияние первого механизма, а влияние второго исчезающе мало. То на втором этапе – наоборот, на первый план выходит второй механизм, а влияние первого снижается.

Необходимы новые гипотезы, т.к. существующие модели не могут описать подобного.

Такие гипотезы есть. Первая высказана авторами в статье [93], из которой следует, что молекулы газов обмениваются энергией не только за счет упругих ударов, но и за счет актов излучения и поглощения фотонов.

Тогда следует признать, что внутренняя энергия газа составляет не только кинетическая энергия молекул, как это следует из МКТ, но и энергия фотонов, поглощенных молекулами.

Т.о., средние скорости молекул, рассчитанные исходя из теории идеальных газов, завышены, т.к. не учитывает, что кинетическая энергия молекул газа – это только часть внутренней энергии газа. Остальная часть – это энергия тепловых фотонов. С одной стороны, данная гипотеза противоречит изложению в учебниках по атомной физике, согласно которым электрон может находиться исключительно на стационарных орбитах [148, с. 65].

С другой стороны, надо признать, что «стационарные орбиты» – это некоторое идиоматическое выражение, характеризующие то, что электрон может находиться на стационарной орбите очень большое время (по атомным масштабам). Согласно современной литературе время существования электрона на стационарной (возбужденной) орбите порядка 10^{-8} с [78, с. 44]. За это время электрон в атоме водорода успевает сделать порядка, 10^{8} оборотов вокруг ядра.

С другой стороны то, что электрон в атоме может существовать и не на стационарных орбитах, подтверждается данными о поглощении газами теплового излучения с энергиями, не совпадающими с энергией стационарных состояний [58]. Принято считать, что газы практически прозрачны для излучения в ИК диапазоне. Но строго говоря, рассеяние инфракрасных волн в газах, хотя и мало, но не нулевое. В действительности ослабление в области ИК-волн и видимого света определяется по формуле [58]:

$$\Gamma_{\Gamma} = \frac{8\pi^3}{3N_M\lambda^4}(n^2-1)^2 \quad , \qquad (1.18.3)$$

где N_M - число молекул в единице объема (концентрация); n - коэффициент преломления газа, λ – длина волны.

С учетом того, что коэффициент преломления газов (n) также зависит от концентрации, на этом принципе основаны рефрактометрические анализаторы концентрации газов [76]. Получаем, что рассеяние волн в газах, зависит от двух параметров: концентрации и длины волны.

Причем, атомы и молекулы газов не просто рассеивают, а переизлучают электромагнитные волны, «Поскольку размеры молекул малы по сравнению с длиной волны, они переизлучают энергию как элементарные излучатели» [58]. Но, чтобы излучить рассеянную волну атом или молекула для начала должны ее поглотить. Другое дело, что поглотив волну (фотон) с частотой, не совпадающей с одной из резонансных, атом практически сразу излучает его.

Тогда в данном случае нужно говорить не о том, что электрон не может существовать на не стационарных орбитах, а о том, что существование на не стационарных орбитах электрона ограничено периодом в несколько колебаний (как максимум), а, скорее всего, в пределах одного колебания (оборота). Это время порядка 10^{-16} с. Что в 100 млн. раз меньше времени существования электрона на стационарных орбитах. Время хотя и исчезающе малое, но все-таки не нулевое.

Необходимо отметить, что лучистый перенос тепла хорошо известен в науке и достаточно хорошо отражен в литературе [44, 68, 106, 125, 130, 140, 149], но модели лучистого переноса в современной литературе применяются для объяснения теплопередачи в вакууме и теплопередачи между стенками ящика, содержащего газ, а молекулы газа считаются исключительно мешающим фактором, рассеивающими и поглощающими тепловые фотоны. В нашей гипотезе, молекулы газа не просто рассеивают тепловое излучение, а непосредственно участвуют в процессе лучистого переноса. А именно, отражается механизм лучистого переноса между молекулами газа.

Вторая гипотеза, необходимая для описания механизма теплопередачи фотонами – это гипотеза А.А. Крушева [101, с. 19] о вынужденном излучении фотонов, согласно которой фотоны, поглощенные молекулами газа вынужденно излучаются при столкновениях молекул.

Эти две гипотезы хорошо объясняют поведение функции теплопередачи при низких плотностях газов.

Пока плотность газа слишком мала столкновения молекул редкие и не имеют сильного влияния на процесс теплопередачи. По мере повышения плотности соударения случаются чаще, и появляется все большее количество вторичных (вынужденных) фотонов. Т.к. фотоны имеют скорости намного выше скоростей молекул, то перенос тепла осуществляется быстрее, и теплопроводность возрастает.

Причем т.к. при увеличении плотности количество ударов растет линейно (при постоянной температуре), поэтому линейно растет и теплопроводность в зависимости от плотности газа.

Линейная зависимость количества ударов от плотности объясняется тем, что при постоянной температуре скорости молекул постоянны, а при увеличении плотности линейно сокращается длина свободного пробега. Поэтому время между двумя последовательными ударами одной молекулы сокращается линейно, а количество ударов в единицу времени, соответственно, линейно возрастает.

Но описанный выше механизм объясняет только повышение теплопередачи в зависимости от плотности при постоянной температуре. Кроме повышения теплопроводности при повышении плотности при постоянной температуре теплопередача повышается и с повышением температуры при постоянной плотности. В этом случае реализуется два механизма, во-первых, механизм, описанный в теории Фурье (МКТ), и, во-вторых, фотонный механизм, описанный авторами. При повышении температуры увеличивается скорость молекул, и при постоянной плотности, хотя и сохраняется длина свободного пробега, но с повышением скорости молекулы скорость передачи энергии увеличивается.

Подтверждением сказанного может служить факт, что при увеличении плотности снижается теплоемкость газа (рис. 18.3).

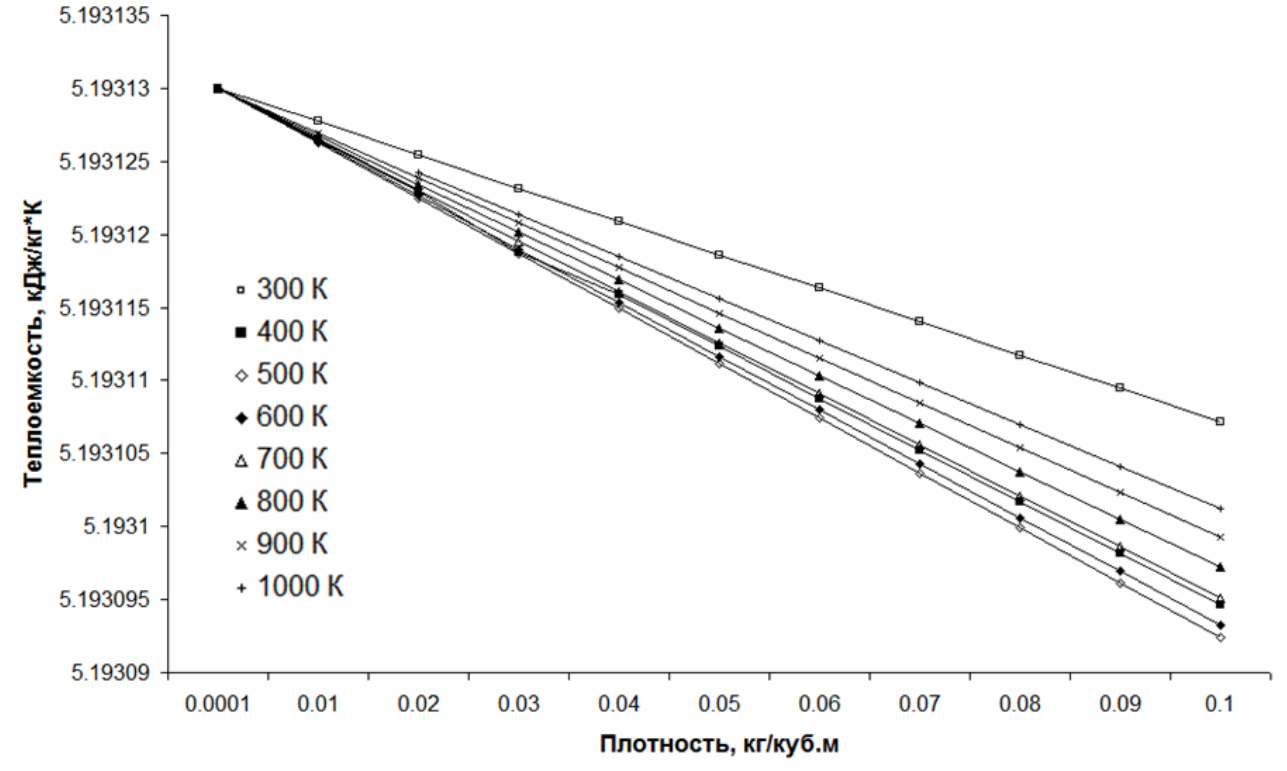


Рис. 18.3 – Теплоемкость гелия при малых плотностях

При этом функция теплоемкости газов сложная, и зависит от многих параметров в отличие от теплопроводности. Поэтому аппроксимировать ее простыми полиномами, наподобие теплопередачи, не получается. Так например, на рис. 19.2 приведены графики теплоемкости в диапазоне температур 300 К … 1000 К, в котором теплоемкость гелия понижается. А в диапазоне 100 К … 200 К теплоемкость, наоборот, повышается. Это поведение становится понятным, если рассмотреть график второго вириального коэффициента для гелия рис. 18.4.

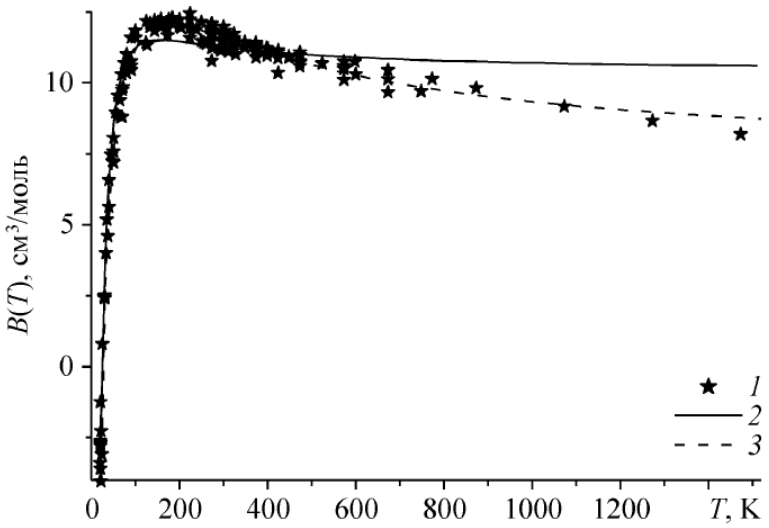


Рис. 18.4 – Второй вириальный коэффициент для гелия. (1 – экспериментальные данные, 2, 3 – расчет по различным методикам) [81]

Оказывается, что именно в диапазоне от 100 К до 250 К второй вириальный коэффициент имеет максимум. А как сказано выше, значение второго вириального коэффициента гласит о количестве связанных молекул. Образование многоатомных молекул вносит существенные коррективы в значение теплоемкости газа, поэтому в данном диапазоне температур теплоемкость гелия ведет себя аномально.

Как сказано в [88] при малых плотностях газов наблюдается линейное повышение теплопроводности газа по мере увеличения плотности. Это объясняется линейным повышением количества столкновений молекул газа в единицу времени по мере повышения плотности.

1.19 Интерпретация опытных данных по сжимаемости газов при различных условиях

1.19.1 Постановка проблемы

Если при малых плотностях энергия фотонов в основном находится в молекулах в поглощенном виде, то при больших плотностях атомы ударяются

настолько часто, что в основном фотоны находятся в свободном (излученном) состоянии.

Есть еще одно явление, при малых плотностях газа излученные фотоны могут проходить между молекул, т.к. расстояние между молекулами достаточно большое. При больших плотностях, когда расстояние между молекулами малое, фотоны уже не могут свободно проходить между молекулами они оказываются запертыми в клетке из молекул.

В свою очередь, согласно [93] фотоны не только поглощаются и излучаются, но и передают механический импульс молекулам, значит, толкают молекулы, причем фотоны давят на молекулы со всех сторон.

В результате давление фотонов не допускает сближения молекул. Таким образом, фотоны играют намного более существенную роль, чем при малых плотностях газа. Т.к., фотонов становится много, а молекулы расположены плотно, то фактически получается состояние молекулярно-фотонного газа. В этом случае, основной поток передачи тепла идет уже не путем передачи от молекулы к молекуле, согласно модели идеального газа (МКТ), а путем столкновений фотонов с молекулами, при котором происходит передача импульса и поглощение фотона. Такая передача тепла проходит намного быстрее, т.к. скорости фотонов намного превышают скорости молекул.

Т.о. если при малых плотностях газа передача тепла механизм «фотон-молекула» играет подчиненную роль, а передача тепла от молекулы к молекуле – основную, то при больших плотностях, наоборот передача тепловой (кинетической) энергии от молекулы к молекуле становится второстепенной, а на первый план выходит передача тепла от фотонов к молекулам.

Такое поведение газов может показаться странным, по крайней мере, высказанная гипотеза сильно противоречит всем постулатам современной молекулярной теории газов.

Но при внимательном рассмотрении экспериментальных данных все становится на свои места.

Пример.

Рассмотрим параметр сжимаемости для гелия. Коэффициент сжимаемости газа есть отношение относительного изменения объема к изменению давления:

$$z = \frac{\Delta V}{V * \Delta p} \quad ,$$

здесь V – объем, ΔV – изменение объема, Δp – изменение давления [155, с.67].

В термодинамике применяется несколько иное значение термина «сжимаемость». «Сжимаемость (коэффициент сжимаемости или фактор сжимаемости) – это безразмерный коэффициент, определяемый эмпирически, учитывающий отклонение от уравнения состояния идеального газа:

$$pV_M = zRT \quad .$$

Здесь p – давление, V_M – молярный объем, z – коэффициент сжимаемости, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура» [137, с.66].

Иногда пользуются следующим определением «Коэффициент сжимаемости газа - отношение объемов реального и идеального газов при одинаковых условиях, т. е. при одних и тех же давлении и температуре» [54].

Фактор сжимаемости идеального газа всегда равен единице. Именно отклонение фактора сжимаемости реальных газов от единицы и говорит о степени отклонения данного газа от идеального.

Можно предложить следующую формулировку в термодинамике, что коэффициент сжимаемости – это сопротивление сжатию реального газа, по отношению к сопротивлению сжатия идеального газа.

Опытные данные показывают, что фактор сжимаемости газа зависит от двух параметров: от температуры и плотности газа.

Зависимость сжимаемости для гелия от плотности (давления) может быть качественно интерпретирована в рамках современной теории реальных газов, т.к. современная теория газов основана на теории Ван дер Вальса, в рамках которой вводятся только поправки на конечные размеры молекул газа и потенциальные взаимодействия между молекулами. При повышении плотности уменьшается средние расстояния между молекулами, но не нулевые размеры молекул. Вполне возможно, это играет свою роль в увеличении сопротивления газов сжатию.

Но при попытках получить количественные результаты выясняется проблемы современной теории реальных газов. При практических расчетах приходится вводить эмпирические коэффициенты. На самом деле современная теория реальных газов, основанная на теории Ван дер Вальса, не может объяснить поведение фактора сжимаемости, потому, что при расстояниях между молекулами в газе при обсуждаемых параметрах таково, что увеличение отталкивания никак не может проявиться.

На рис. 19.1 приведен типичный график межмолекулярного взаимодействия. По графику видно, что отталкивание появляется только при расстояниях между молекулами менее r_0, где r_0 – это размер молекулы.

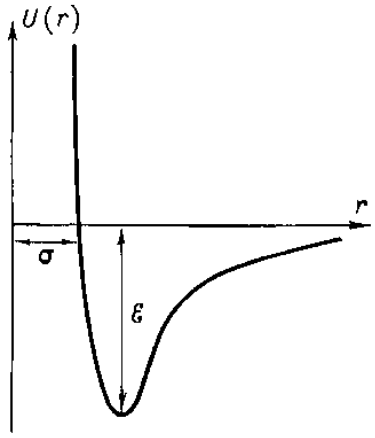


Рис. 19.1 – Зависимость потенциала U(r) межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса от расстояния r между молекулами [123]

Расстояние $r = \sigma$ — наименьшее возможное расстояние между неподвижными молекулами, ε — глубина «потенциальной ямы» (энергия связи молекул) Пока средние расстояния между молекулами превышают размеры молекул, согласно современным теориям, должно наблюдаться притяжение между молекулами. Только когда молекулы сближаются на расстояния меньше средних размеров молекул, опять же согласно современным теориям, будет наблюдаться отталкивание. В тоже время опыты показывают несовпадение с подобными гипотезами и теориями. Рассмотрим график зависимости коэффициента сжимаемости при температуре 300 К (рис. 19.2).

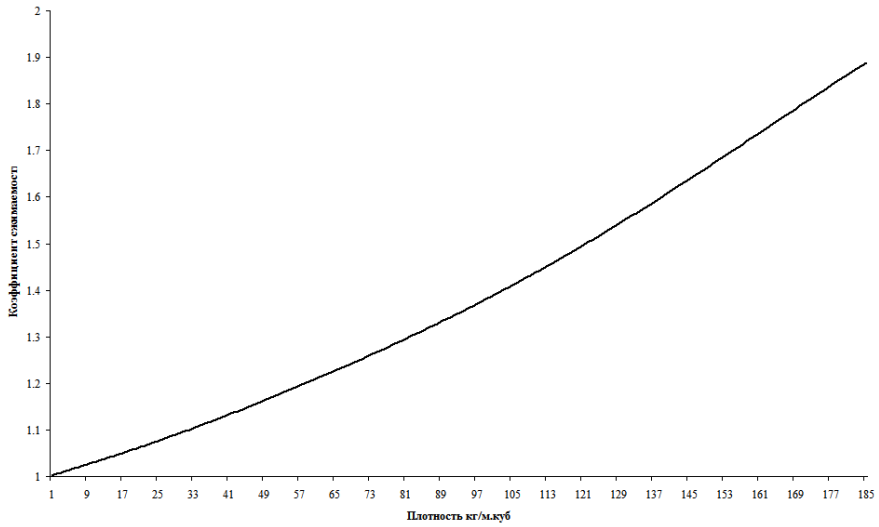


Рис. 19.2 – Коэффициент сжимаемости гелия при температуре 300 К

График зависимости коэффициента сжимаемости гелия изображенный на графике (рис. 19.2) почти прямая. Функция сжимаемости с погрешностью менее $R^2 < 0{,}01$ % аппроксимируется уравнением:

$$z = 0{,}00001\ \rho^2 + 0{,}0027\ \rho + 1{,}0013\ .$$

где ρ – плотность, z – коэффициент (фактор) сжимаемости.

На графике (рис. 19.2) видно, что коэффициент сжимаемости (фактор сопротивления сжатию) всюду повышается. Хотя согласно принятой теории межмолекулярного взаимодействия, по мере увеличения плотности сжимаемость должна уменьшаться, в силу увеличения притяжения молекул газа по мере сближения молекул (рис. 19.1). Такое поведение должно быть (согласно современной теории газов) до полного сближения молекул газа. Тем не менее, опытные данные показывают наоборот, что сопротивление сжатию растет при увеличении плотности до самых высоких плотностей.

Причем расстояния между атомами гелия даже при самых высоких плотностях (200 кг/м^3) легко подсчитать, зная радиус атома гелия, равный $1{,}05*10^{-10}$ м, и массу, равную $6{,}64*10^{-27}$ кг. Из расчетов получается, что минимальное расстояние между атомами гелия при плотности 200 кг/м^3 равно $3{,}11*10^{-9}$ м. Т.е. более чем в десять раз превышает радиус атома. Естественно, ни о каком отталкивании (по современным теориям) речи быть не может.

Что же касается зависимости фактора сжимаемости от температуры, то интерпретация такой зависимости также выходит за рамки возможностей современной теории газов.

Типичное поведение фактора сжимаемости гелия показано на рис. 19.3[39].

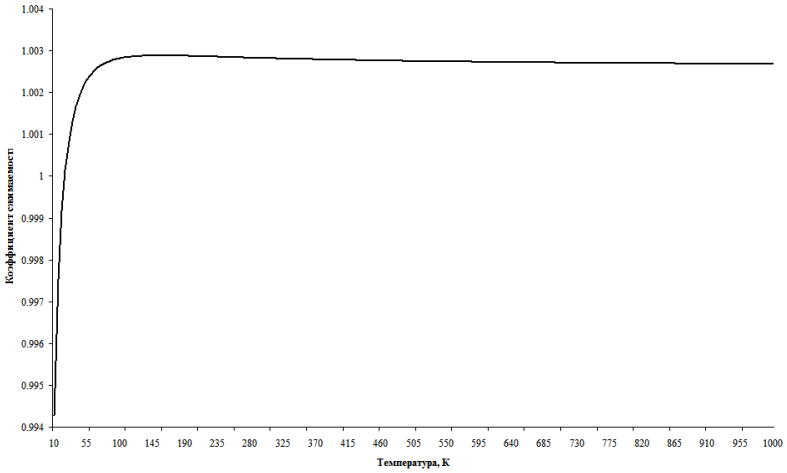


Рис. 19.3 – Сжимаемость гелия при плотности 1кг/куб.м в диапазоне температур от 10 К до 1000 К (по данным [145])

На графике (рис. 19.4) явно видны две области, в которых коэффициент сжимаемости меняет свое поведение. В области от 10 К до 150 К коэффициент сжимаемости гиперболически увеличивается. Причем в области температур до 25 К коэффициент сжимаемости меньше единицы. Т.е., сжимаемость гелия при температурах менее 25 К меньше, чем у идеального газа. В этом диапазоне

[39] У других газов графики коэффициента сжимаемости могут иметь другой вид (прим. авт.).

температур решающее значение имеет притяжение молекул гелия друг к другу, причем этот фактор, пересиливает все остальные факторы, препятствующие сближению молекул газа. При температуре примерно 150 К наблюдается максимум, выше 150 К фактор сжимаемости гелия медленно спадает (рис. 5).

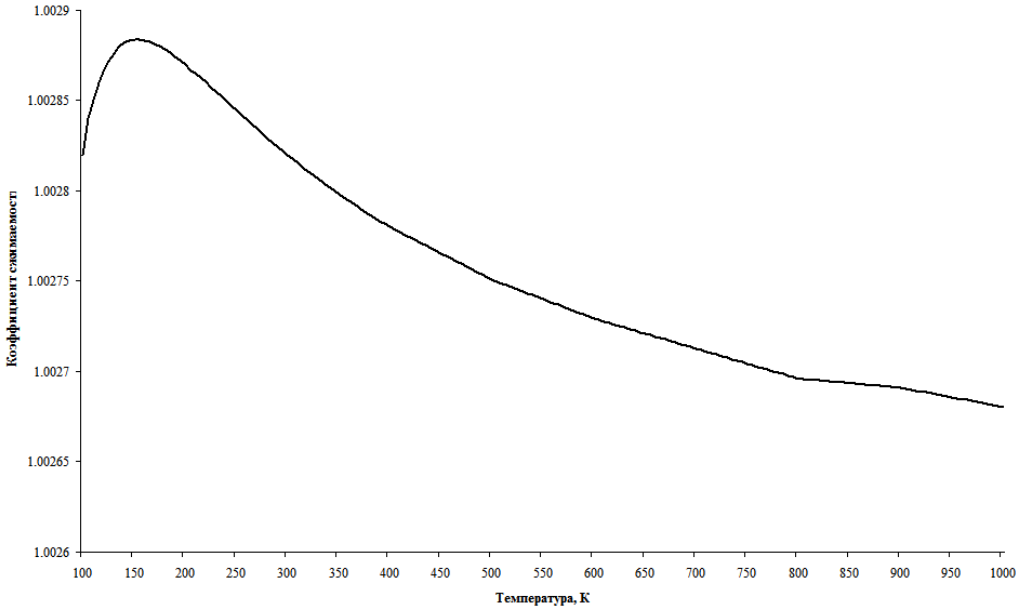


Рис. 19.4 – Сжимаемость гелия при плотности 1 кг/м^3 в диапазоне температур от 100 К до 1000 К по данным [145]

Современные теории реальных газов объяснить поведение фактора сжимаемости не могут. Причем в области малых температур и, тем более, в области средних и больших температур. В самом деле, при одинаковой плотности газа (а именно такие графики и приведены на рис. 19.3 и 19.4) взаимодействие молекул не может зависеть от температуры по любой из современных теорий межмолекулярного взаимодействия в газах.

В то же самое время, гипотеза, высказанная авторами о существенном влиянии тепловых фотонов [88], объясняет такое поведение газа.

1.19.2 Решение проблемы

Сначала остановимся на объяснении зависимости сжимаемости от плотности. Дело в том, что фотоны не только передают энергию, но также действуют на атомы и молекулы газа механически, поэтому выше авторами выдвигается гипотеза, что наряду с механическим воздействием между молекулами газа при столкновениях, имеет значение и тепловые фотоны, которые поглощаются и излучаются молекулами газа. Как при поглощении, так и при излучении фотоны передают молекуле механический импульс, именно этот импульс и играет основную роль в броуновском движении [93], он же играет основную роль в противодействии сжиманию газов. Причем, как сказано в [88], при повышении плотности газа возрастает и количество фотонов принимающих участие в отталкивании молекул. А при повышении температуры повышается

энергия фотонов, что также приводит к увеличению степени механического воздействия со стороны фотонов на молекулы газа. Отсюда и следует повышение коэффициента сжимаемости при повышении плотности гелия.

Зависимость коэффициента сжимаемости от температуры сложнее, тем не менее, имеет логическое обоснование в рамках выдвинутой гипотезы.

При малых температурах решающее значение имеет притяжение молекул газа между собой, как это предполагается в современных теориях межмолекулярного взаимодействия. По мере повышения температуры растет энергия тепловых фотонов, которыми обмениваются молекулы газа. Согласно гипотезе авторов, фотоны не только излучаются и поглощаются молекулами газа, но и передают механический импульс при поглощении и излучении фотонов. Именно этот импульс фотонов и создает дополнительное давление между молекулами газа, причем более энергичные фотоны (излучаемые при повышенной температуре) передают больший импульс, и соответственно, фактор сжимаемости (сопротивление газа сжатию) для гелия растет с ростом температуры, в диапазоне до 150 К.

Для того, чтобы понять причину снижения фактора сжимаемости гелия при температурах выше 150 К, необходимо рассмотреть излучательную способность газов.

«Газы, так же как и твердые тела, обладают способностью излучать, поглощать и пропускать лучистую энергию» [51].

«В основу практических расчетов лучеиспускания газов положен закон четвертой степени абсолютной температуры, хотя газы не подчиняются точно этому закону[40]. Такое допущение условно, но оно упрощает расчеты. Для уточнения затем вводится поправка на относительную излучательную способность газа, определяемую экспериментально» [45].

«Точное изучение закона излучения газов показывает, что интенсивность излучения водяных паров пропорциональна T^3, углекислого газа – $T^{3,5}$. Тем, не менее, в технических расчетах (для удобства) принимают для газов закон излучения твердого тела – закон четвертой степени T^4. Однако в этом случае для компенсации слишком сильной зависимости излучения от температуры (T^4) приходится в отличие от твердых тел вводить зависимость коэффициента излучения газов от температуры, соответственно уменьшая его с ростом температуры» [51, с. 44].

«Таким образом, тепловой поток, который излучает газ в пространство, с достаточной для технических целей точностью, может быть выражен формулой аналогичной формуле для твердого тела:

$$q_л = \varepsilon C_0 \left(\frac{T}{100} \right)^4$$ » [51, с. 45].

Здесь $q_л$ – излучение газа, ε – относительная излучательная способность газа, C_0 – постоянная Стефана–Больцмана, T – абсолютная температура.

[40] Закон Стефана – Больцмана (Прим. Авт.).

«Твердые тела для тепловых лучей практически непрозрачны, поэтому поглощение и излучение происходит в поверхностном слое. Газы для лучей являются в той или иной степени прозрачными, поэтому излучение и поглощение у них происходят в некотором объеме и определяются количеством молекул встречающихся на пути луча. Количество молекул на пути луча пропорционально геометрической длине луча и плотности газа» [51, с. 45].

Анализируя законы излучения газов, можно утверждать, что излучения газов растет с ростом температуры, хотя и не так быстро как для твердых тел. Тепловые фотоны, излученные молекулами газов, находящимися в глубине толщины газа, проходят некоторое расстояние в глубине газа и частично поглощаются другими молекулами того же газа. Именно поэтому излучательная способность газа ниже, чем у твердых тел. Тем не менее, при температурах выше 150 К главенствующую роль начинает играть излучение за пределы газа.

Тепловые фотоны, которые уходят за пределы газа, перестают оказывать расширяющее воздействие на молекулы газа. По мере роста излучательной способности газа, точнее, по мере того, как некоторая часть фотонов уходит из межмолекулярного взаимодействия газа, падает внутреннее давление газа (обусловленное расталкивающим действием фотонов на молекулы газа), и, соответственно, уменьшается сопротивление газа сжатию.

Основное значение при рассмотрении поведения реального газа принадлежит не молекулярно кинетическим взаимодействиям, а механическому взаимодействию молекул газа и тепловых фотонов.

1.19.3 Выводы

1. При не больших плотностях газов наблюдается линейное повышение теплопроводности газа по мере увеличения плотности. Это объясняется линейным повышением количества столкновений молекул газа в единицу времени по мере повышения плотности.
2. При больших плотностях газов в действие вступает другой механизм теплопроводности, в этом случае основную роль начинают играть тепловые фотоны, переизлучаемые атомами, причем поток фотонов настолько плотный, что расталкивают атомы и не дают им сблизиться для передачи импульса непосредственно от атома к атому. Механические импульсы передаются от фотона к атому. Т.к., в действительности механический импульс передается от молекулы к молекуле, следует говорить о передаче механического импульса от молекулы к молекуле не напрямую, как это принято считать в молекулярно-кинетических теориях газов, включая и теорию Ван дер Ваальса, а через посредство фотонов.
3. Т.к. при большой концентрации атомов концентрация переизлученных фотонов также возрастает, то наступает такой момент, когда атомы в доминирующей степени воспринимают непосредственное давление фотонов. Получается нечто похожее на атомно-фотонный газ. Это состояние сродни

плазме, но наблюдаться должно при не высоких температурах, при которых наблюдается обычная «горячая» плазма. Вторым отличием атомно-фотонного газа от плазмы является то, что в горячей плазме присутствуют не атомы, а ионы и электроны. В атомно-фотонном газе («холодной плазме») присутствуют обычные атомы и молекулы газа, разделяемые тепловыми фотонами.

4. Другим доказательством влияния на поведение газов влияния тепловых фотонов, при различных условиях, могут служить опытные данные по сжимаемости газов при различных условиях.

5. Объяснить поведение функции сжимаемости современные теории реальных газов не в состоянии. Ни при изменении плотности, и тем более при различных температурах. Т.к. согласно современным теориям отталкивание молекул должно наблюдаться только при сближении молекул меньше размеров молекул. От температуры сжимаемость газов не должна зависеть вовсе.

6. Гипотеза о существенном влиянии тепловых фотонов на механические свойства газов, может объяснить поведение коэффициента сжимаемости газов.

7. При увеличении плотности газа коэффициент сжимаемости растет потому, что вместе с увеличением плотности газов растет и количество фотонов оказывающих механическое влияние на молекулы газа.

8. При повышении температуры растет энергия тепловых фотонов, поэтому растет и фактор сжимаемости (сопротивление газа сжатию). Т.к. более энергичные фотоны оказывают более сильное механическое влияние (сильнее расталкивают) на молекулы газа. Именно поэтому коэффициент сжимаемости растет в диапазоне температур от 10 К до 150 К.

9. При температурах более 150 К количество тепловых фотонов, оказывающих механическое влияние на молекулы газа падает, т.к. увеличивается излучение фотонов за пределы газа. Все большее количество фотонов уходит из объема газа и чем больше фотонов уходит за пределы газа, тем меньшее влияние на внутреннее давление газа оказывают фотоны.

10. Уменьшение количества фотонов в объеме газа снижает внутреннее давление газа и, соответственно, коэффициент сжимаемости снижается.

Основной вывод состоит в том, что только учет механического влияния тепловых фотонов позволит полностью объяснить все свойства газов и правильно, не только качественно, но и количественно интерпретировать опытные данные.

1.20 Атомно-фотонный газ. Выводы

1. В атомно-фотонном газе (холодной плазме) присутствуют обычные атомы и молекулы газа, разделяемые тепловыми фотонами.

2. Молекулы газов обмениваются энергией не только за счет упругих ударов, но и за счет актов излучения и поглощения фотонов.

3. Внутренняя энергия газа составляет не только кинетическая энергия молекул, как это следует из МКТ, но и энергия фотонов поглощенных молекулами.
4. Средние скорости молекул рассчитанные, исходя из теории идеальных газов, завышены, т.к. не учитывает, что кинетическая энергия молекул газа – это только часть внутренней энергии газа. Остальная часть – это энергия тепловых фотонов.
5. Процесс теплопередачи в газах осуществляется двумя путями, передачей кинетической энергии при соударениях (МКТ) и поглощением вторичных фотонов, излученных молекулами газа.
6. Фотоны, поглощенные молекулами, излучаются не только спонтанно, как это следует из литературы, но и вынужденно при соударениях молекул. Причем, чем выше плотность газа, тем большее влияние получает вынужденное излучение тепловых фотонов.
7. При небольших плотностях газов наблюдается линейное повышение теплопроводности газа по мере увеличения плотности. Это объясняется линейным повышением количества столкновений молекул газа в единицу времени по мере повышения плотности.
8. Сказанное в пп. 11–13 позволяет интерпретировать эмпирические данные, что теплопроводность газа при малых плотностях и постоянной температуре подчиняется уравнению первой степени зависимости от плотности. Причем постоянный (свободный) член объясняется молекулярно-кинетической теорией газов, а член при первой степени плотности характеризует обменно-фотонный механизм теплопередачи.
9. При больших плотностях газов в действие вступает другой механизм теплопроводности, в этом случае основную роль начинают играть тепловые фотоны, переизлучаемые атомами, причем поток фотонов настолько плотный, что расталкивают атомы и не дают им сблизиться для передачи импульса непосредственно от атома к атому. Импульсы передаются от фотона к атому. Другими словами, посредством фотонов.
10. Т.к. при большой концентрации атомов, и концентрация переизлученных фотонов также возрастает, то наступает такой момент, когда атомы воспринимают непосредственное давление фотонов. Получается нечто похожее на атомно-фотонный газ. Это состояние сродни плазме, но наблюдаться должно при не высоких температурах, при которых наблюдается обычная «горячая» плазма. Вторым отличием атомно-фотонного газа от плазмы является то, что в плазме присутствуют не атомы, а ионы и электроны.

1.21 Уравнения состояния газа и модель идеального газа

В современной научной и учебной литературе принято путать два понятия: уравнения состояния газа и уравнения идеального газа. В результате получается несовместимые словесные образования типа «уравнения состояния идеального газа».

В молекулярной теории основой является внутреннее строение, а уравнения состояния газов в виде законов Шарля, Бойля и Мариотта, Гей-Люссака и Менделеева-Клайперона являются термодинамическими уравнениями, не имеющих отношение к молекулярной теории строения газов. Они не содержат никаких упоминаний о молекулах в газе. В эти уравнения входят термодинамические параметры газа: масса, давление и температура.

Модель идеального газа, на основе которой построена молекулярно-кинетическая теория, является простейшей, но не единственно возможной теоретической моделью внутреннего строения газов.

В научной (профессиональной) литературе такие идиоматические выражения вполне допустимы, т.к. ученые в состоянии разобраться в различении термодинамики и молекулярной теории.

Например, когда физики говорят «спин электрона», то профессиональные физики понимают, что это выражение исторически сложилось и не определяет реальной ситуации, т.к. уже давно никто не представляет себе электрон как твердый шарик, вращающийся вокруг собственной оси[41] [112, с. 243].

Напротив, в школьных учебниках подобное недопустимо, особенно для тех, кто в последствии не предполагает стать профессиональным физиком, т.к. подобное смешение понятий остается в памяти. Как вполне нормальное явление.

1.21.1 Постановка проблемы

Рассмотрим проблему подробнее. В первую очередь, здесь надо привести определение, что такое «идеальный газ».

«Идеальный газ. Идеальный газ с точки зрения молекулярно-кинетической теории простейшая физическая модель реального газа.

Под моделью в физике понимают не увеличенную или уменьшенную копию реального объекта. Физическая модель - это создаваемая учеными общая картина реальной системы или явления, которая отражает наиболее существенные, наиболее характерные свойства системы.

В физической модели газа принимаются во внимание лишь те основные свойства молекул, учет которых необходим для объяснения главных закономерностей поведения реального газа в определенных интервалах давления и температуры.

[41] Spin (англ) - вращение, кружение (прим. авт.).

В молекулярно-кинетической теории идеальным газом называют газ, состоящий из молекул, взаимодействие между которыми пренебрежимо мало» [50, с. 19].

Ключевым здесь является определение, что идеальный газ состоит из молекул. Каких именно молекул, какой формы, круглых или квадратных, сферических или неправильной формы, каких размеров и т.д., вопросы второстепенные. Главное, идеальный газ - это газ, состоящий из отдельных молекул.

С другой стороны, уравнения состояния газа, такие как законы Шарля, Гей-Люссака, Бойля-Мариотта и Клапейрона-Менделеева были открыты экспериментально задолго до внедрения в физику молекулярной теории.

Совершенно естественно, что они не содержат никаких упоминаний о молекулах в газе. В эти уравнения входят термодинамические параметры газа: масса, давление и температура.

Причем, что важно отметить, в термодинамике, которая зародилась задолго до внедрения в науку атомной теории строения вещества и появления самого термина «молекула газа», в отличие от молекулярной теории совершенно безразлично, из чего состоит газ. Чисто исторически ученые представляли себе газ в виде бесконечно делимой материи, не имеющей внутреннего строения.

Т.о., уравнения состояния газа (Законы Шарля, Бойля и Мариотта, Гей-Люссака и Менделеева-Клайперона) являются термодинамическими уравнениями, а вовсе не молекулярными. Т.к., их формулировки не предполагают молекулярного строения, а точнее выполняются для любого строения газа [147].

«В отличие от многих областей физики и химии, термодинамика не оперирует какими-либо моделями строения вещества и вообще непосредственно не связана с представлением о микроструктуре вещества.

В этом и сила, и слабость термодинамики. Сама по себе термодинамика не может дать каких-либо сведений о свойствах вещества. Но если известны некоторые данные о свойствах веществ или систем, то термодинамические методы позволяют получить интересные и важные выводы» [84].

Здесь мы подходим ко второму недостатку смешения понятий термодинамики и молекулярной теории газов. Это привязка к конкретной модели газа. Модель «идеального газа» является простейшей, но не единственной.

Например, уже сейчас в науке различают две модели идеального газа: классическую и квантовую. «Существуют модель классического идеального газа, свойства которого описываются законами классической физики, и модель квантового идеального газа, подчиняющегося законам квантовой механики. Обе модели идеального газа справедливы для реальных классических и квантовых газов при достаточно высоких температурах и разряжениях» [139].

«ИДЕА́ЛЬНЫЙ ГАЗ, теоретическая модель газа в которой пренебрегают размерами частиц газа, не учитывают силы взаимодействия между частицами

газа, предполагая, что средняя кинетическая энергия частиц много больше энергии их взаимодействия, и считают, что столкновения частиц газа между собой и со стенками сосуда абсолютно упругие.

В модели классического идеального газа, газ рассматривают как совокупность огромного числа одинаковых частиц (молекул), размеры которых пренебрежимо малы. Газ заключен в сосуд, и в состоянии теплового равновесия никаких макроскопических движений в нем не происходит. Т.е. это газ, энергия взаимодействия между молекулами которого значительно меньше их кинетической энергии, а суммарный объем всех молекул значительно меньше объема сосуда.

Молекулы движутся по законам классической механики независимо друг от друга, и взаимодействуют между собой только во время столкновений, которые носят характер упругого удара. Давление идеального газа на стенку сосуда равно сумме импульсов, переданных за единицу времени отдельными частицами при столкновениях со стенкой, а энергия - сумме энергий отдельных частиц» [139].

Из приведенного определения ясно, что возможны и другие теоретические модели газа, например, учитывающие потенциальные взаимодействия между молекулами, неупругость столкновений с другими молекулами и стенками сосуда и т.д.

Называя термодинамические уравнения состояния газа законами идеального газа, мы тем самым строго ограничиваем возможности распространения термодинамических уравнений газа рамками единственной теоретической модели газа, а именно простейшей моделью идеального газа.

В принципе, различия между термодинамикой и моделью идеального газа точно такие же, как различия между арифметикой и алгеброй.

Если пишут:

$2 + 2 = 4$,

то, ясно, что это из арифметики.

А если записано:

$a + b = c$,

то это уже из области алгебры.

В принципе естественно, что под буквенными обозначениями подразумеваются цифры, но в арифметике всегда оперируют конкретными цифрами, а в алгебре под буквами подразумевают обобщенные значения величин. Поэтому допустимо говорить «алгебраическое уравнение второй степени», но ни в коем случае нельзя «арифметическое уравнение второй степени».

Точно также и с уравнениями газов, модель идеального газа определяет жесткие рамки строения газа, а термодинамика не накладывает никаких ограничений на внутреннее строение вещества.

Третье, принципиальное соображение, почему нельзя смешивать термодинамические уравнения состояния газа и модель идеального газа, состоит в том, что уравнения состояния газа были открыты опытным путем.

Ученые Шарль, Гей-Люссак, Бойль и Мариотт работали не с каким-то идеальным газом, а с совершенно реальными газами, доступным в их время, и опытным путем выводили законы, носящие их имена [160].

А законы молекулярной теории газов, такие как законы распределения Максвелла и Больцмана были выведены чисто теоретически и обобщены также теоретически Гиббсом.

Существуют другие законы и принципы молекулярной теории газов, и для модели идеального газа они определяют молекулярно-кинетическую теорию газов (МКТ).

Но нужно четко различать, что МКТ - это теория более или менее совпадающая с реальностью [142, 147, 160, 180].

А уравнения состояния газов - это эмпирические соотношения обобщенных параметров (термодинамических), ограниченные определенными рамками условий проведения экспериментов [84].

1.21.2 Выводы

1. Уравнения состояния газов в виде законов Шарля, Бойля и Мариотта, Гей-Люссака и Менделеева-Клайперона являются термодинамическими уравнениями, не имеющих отношения к молекулярной теории строения газов, т.к. являются эмпирическими соотношениями между обобщенными термодинамическими параметрами (температурой, массой газа и давления).

2. Молекулярные модели газов являются чисто теоретическими построениями, не присущими термодинамике. Термодинамика не оперирует понятиями строения вещества, а в молекулярной теории основой является именно внутреннее строение.

3. Модель идеального газа, на основе которой построена МКТ, является простейшей, но не единственно возможной теоретической моделью внутреннего строения газов.

4. В связи с выше изложенным, нелогично называть уравнения состояния газов (законы Шарля, Бойля и Мариотта, Гей-Люссака и Менделеева-Клайперона) уравнениями состояния идеального газа. В первую очередь потому, что перечисленные уравнения являются термодинамическими уравнениями, и, во-вторых, потому, что модель идеального газа является простейшей, но не единственной теоретической моделью молекулярного строения газов.

1.22 Условные и истинные адиабаты

1.22.1 Введение

Начнем рассмотрение адиабатических процессов с общих определений.

«Процесс, происходящий без подвода и отвода тепла, называется адиабатическим» [147, с. 75].

Известно уравнение:

«$PV^{\gamma} = const$.

Это уравнение называется *уравнением Пуассона*. Оно является уравнением *адиабаты*, т.е. кривой, графически изображающей квазистатический адиабатический процесс. Величина γ называется *адиабатической постоянной*» [147, 75].

Адиабатическая постоянная γ численно равна отношению теплоемкостей газа при постоянном давлении C_p и при постоянном объеме C_v. Т.е. $\gamma = C_p / C_v$.

Клеман и Дезорм в 1819 г. предложили и осуществили метод измерения отношения теплоемкостей $\gamma = C_p / C_v$ для газов.

Рассмотрим внимательно опыт Клемана и Дезорма. Рассмотрение этого опыта важно, т.к. метод, разработанный Клеманом и Дезормом, является одним из классических методов определения показателя адиабаты в уравнении Пуассона, описывающего адиабатические процессы по терминологии современной науки.

«Опишем теперь, вслед за Дезормом и Клеманом, опыт, который они сами считали лучшим. Температура воздуха была 12,5 °С, барометрическое давление 766,5 мм рт. ст.[42] Эвакуировали воздух из баллона А через кран В, пока давление не сделалось равным 752,69 мм рт. ст. Вакуум в баллоне измеряли водяным барометром. Далее открывали кран М, воздух входил в баллон, по водяному барометру наблюдали отсутствие вакуума[43] и закрывали кран М. Операции открытия и закрытия крана М продолжались около 2/3 секунды. После закрытия крана М вода в водяном барометре начинала подниматься со все уменьшающейся быстротой. После прекращения поднятия воды в водяном барометре он показывал вакуум 3,61 мм рт.ст., т.е. давление воздуха в баллоне равно (766,5 – 3,61) = 762,89 мм рт. ст.

Лаплас сделал следующее заключение из опыта Дезорма и Клемана. Впуск воздуха в баллон через кран М происходит так быстро, что повышение давления воздуха в баллоне до барометрического давления (766,5 мм рт. ст.) является адиабатическим процессом. Температура при адиабатическом сжатии воздуха повышается с 12,5 °С до t °С. После закрытия крана М воздух в баллоне постепенно охлаждается[44] (при постоянном объеме) до температуры 12,5 °С и давление воздуха становится равным 762,89 мм рт. ст.» [100, с. 71].

Из цитаты явно следует, что уже Лаплас понимал, что в опыте Дезорма и Клемана процесс двух стадийный, адиабатическим является только первая стадия, на второй стадии процесс изохорический. Тем не менее, методика Дезорма-Клемана используется для определения показателя адиабаты в уравнении Пуассона.

[42] Имеется в виду атмосферное давление и температура воздуха в лаборатории (Прим. Авт).
[43] Имеется в виду, что давление в баллоне уравнивалось с атмосферным (Прим. Авт.).
[44] С передачей тепла в атмосферу, потому, что баллон не теплоизолирован (Прим. Авт.).

В современной литературе адиабатические процессы разделяются на квазистатические и неквазистатические. «Уравнение адиабаты (Пуассона) относятся только к квазистатическому адиабатическому процессу. Для неквазистатических адиабатических процессов эти уравнения не применимы.

Разумеется, если отступления от неравновесности невелики, то можно пользоваться уравнением адиабаты и для не вполне равновесных процессов. Такие условия выполняются, например, в опытах Клемана и Дезорма по определению адиабатической постоянной газа γ.» [147, с. 76].

Как мы видим из описания опыта Клемана и Дезорма, процесс не является истинно адиабатическим. Сначала производится адиабатическое выравнивание давления в баллоне с атмосферой с повышением температуры воздуха в баллоне, а затем изохорическое выравнивание температуры воздуха в баллоне с атмосферой. Тем не менее, этот процесс называется квазистатическим адиабатическим процессом, для которого применяется уравнение Пуассона.

Примечательна другая цитата из учебника: «Адиабатический процесс подчиняется условию $\delta Q \equiv 0$. Следует подчеркнуть, что отсутствие теплообмена нельзя формулировать в виде условия Q = 0. В самом деле, из равенства $Q = 0$ вовсе не следует, что на отдельных участках рассматриваемого процесса нет теплообмена между системой и окружающей средой. Оно означает лишь, что в целом за весь процесс алгебраическая сумма количеств теплоты, подведенной к системе и отведенной от нее, равна нулю» [60, с. 200].

Причем любопытно не то, что в разряд адиабатических процессов включены не только процессы без теплообмена, но и процессы с теплообменом при выполнении условия баланса принятой и отданной теплотой системы, а то, что даже с учетом такой поправки процесс в опыте Клемана и Дезорма не соответствует определению адиабатических процессов. Т.к. на первом этапе процесс идет без теплообмена (адиабатически), а на втором этапе идет отдача тепла из системы в атмосферу (охлаждение), и эта передача тепла никак не скомпенсирована передачей тепла в обратную сторону.

1.22.2 Постановка задачи

Разрешить этот парадокс, а главное, определить, для каких процессов можно применять уравнение Пуассона, а для каких – не стоит, может помочь ход рассуждений Пуассона при выводе своего уравнения.

«Пуассон при выводе уравнения предполагал, что теплота – свойство системы, и на этом основании написал уравнение бесконечно малого адиабатического процесса. Разбор облегчится, если воспользоваться геометрическим представлением процесса.

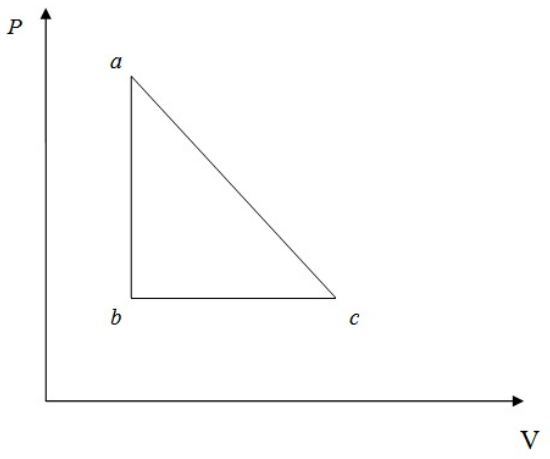


Рис. 22.1 – Круговой процесс Пуассона на диаграмме *P* – *V* [100, с. 130]

Начальное состояние системы изображается точкой *a* на диаграмме *P* – *V*, а бесконечно малый адиабатический процесс – линией *ac*. Бесконечно малое количество теплоты *dq* на пути *ac* равно нулю по самому определению адиабатического процесса.

Пуассон предполагает, что бесконечно малое суммарное количество теплоты на пути abc тоже равно нулю, и пишет уравнение адиабаты» [100, с. 130].

Отметим важный момент, который в научной литературе обходится молчанием.

Диаграмма *P* – *V* это диаграмма изотермических процессов. Т.е., Пуассон предполагая, для адиабатических процессов, что количество тепла полученных или отданных системой равно нулю, молчаливо делает и другое предположение, а именно, что температура в адиабатическом процессе остается постоянной. Только в этом случае возможно применение диаграммы *P* – *V*.

Гипотеза, что при адиабатическом процессе температура остается неизменной, появилась не случайно. Начало положено знаменитым опытом Гей-Люссака, который в 1807 г. поставил свой знаменитый опыт, оказавший большое влияние на развитие термодинамики.

Опыт Гей-Люссака.

«Я взял два баллона с двумя тубусами, каждый баллон емкостью в двенадцать литров. Эвакуировав оба баллона[45], я наполнил один из баллонов газом, с которым я хотел произвести опыт. Спустя двенадцать часов я соединил баллоны свинцовой трубкой и открыл краны. Газ устремился тогда в эвакуированный баллон, пока не установились равные давления в обоих баллонах. Во время перехода газа менялись показания термометров[46], тщательно мною отмечаемые.

Следующая таблица содержит средние результаты шести опытов, которые я провел с воздухом.

[45] Имеется в виду вакуумирование (Прим. Авт.).
[46] Установленных в каждом баллоне (Прим. Авт.).

Давление воздуха, метры рт.ст.	0,76	0,38	0,19	
Холод, произведенный в баллоне № 1, °С		0,61	0,34	0,20
Теплота, произведенная в баллоне № 2, °С		0,58	0,34	0,20

Мне кажется, что я имею достаточное право заключить, что при переходе воздуха из одного баллона в другой, равной емкости и эвакуированный, изменения температуры в каждом баллоне равны».

Аналогичные опыты, которые Гей-Люссак провел с водородом и двуокисью углерода, дали тот же результат: температура газа в баллоне, из которого выходил газ, понижалась, температура газа в баллоне, куда входил газ, повышалась. Понижение температуры в одном баллоне равнялась ее повышению в другом» [100, с. 64].

И далее И.Р.Кричевский пишет: «Но ни Гей-Люссак, ни два других выдающихся исследователя, присутствующих при проведении опыта, Лаплас и Бертолле не поняли смысла опыта» [100, с. 66].

Несмотря на то, что никто из присутствующих при опыте не поняли смысла проведенных опытов, Гей-Люссак сделал никем не опровергаемый вывод, что при адиабатическом процессе температура системы остается неизменной. Уже на основании этого заключения Пуассон вывел свое знаменитое уравнение.

Но чуть ранее были проведены другие опыты с прямо противоположным результатом. «Э. Дарвин – дед Чарльза Дарвина – обнаружил (1788 г.) охлаждение воздуха, выходившего из духового ружья после выстрела. Дальтон наблюдал (1802 г.) понижение температуры воздуха, находившегося под колпаком воздушного насоса, при эвакуировании воздуха и повышение температуры при впуске воздуха под колпак.

В 1803 г. один рабочий французского оружейного завода самостоятельно изобрел воздушное огниво. Воздушное огниво – это трубка, закрытая с одного конца и снабженная поршнем. При быстром вдавливании поршня воздух в трубке настолько нагревается, что воспламеняется трут, прикрепленный к поршню» [100, с. 63]. Принцип зажигания топливной смеси при быстром сжатии газовой смеси применяется в цикле Дизеля и т.д. В связи с этим И.Р. Кричевский пишет: «Исследования адиабатических процессов в газах привели к установлению важных фактов, которые однако, не получили объяснения. Не было понято, почему в опыте Дарвина изменение объема газа сопровождается изменением температуры, а в опыте Гей-Люссака изменение объема газа происходит без изменения температуры» [100, с. 72].

Принято объяснять, что для правильного истолкования результатов опыта Гей-Люссака требуется привлечение первого начала термодинамики или закона сохранения энергии. «Прошло еще 35 лет, прежде чем Р. Майер дал правильное истолкование опыту Гей-Люссака и обосновал тем самым метод вычисления эквивалента теплоты» [100, с. 65].

С одной стороны это так, но с другой стороны, первое начало термодинамики не исправляет методическую ошибку опыта Гей-Люссака, другими словами, не объясняет различий в выводах разных опытов адиабатических процессов.

Ошибка Гей-Люссака состояла в том, что в своем знаменитом опыте он проводил не один адиабатический процесс, а два. Опыт Гей-Люссака с воздухом можно проводить таким образом, чтобы объединение двух адиабатических процессов было явно видно.

1.22.3 Предложения по решению задачи

Для этого нужно не объединять два баллона, а проводить опыты раздельно.

Усовершенствованный опыт Гей-Люссака будет выглядеть следующим образом.

Возьмем два баллона одинакового объема. Из одного баллона откачаем воздух, а в другой накачаем воздух под давлением. После этого, не соединяя баллоны между собой, откроем краны на баллонах. В баллон № 1 (вакуумированный) воздух будет входить из атмосферы, и температура в баллоне будет повышаться, как это наблюдал Дж. Дальтон. В баллоне № 2 (с повышенным давлением внутри) температура будет понижаться, т.к. воздух будет выходить из него, как это наблюдали и Дж. Дальтон и Э. Дарвин.

Разделение опыта Гей-Люссака на два процесса даст полное согласие с результатами других опытов адиабатических процессов. Т.к. при всех адиабатических процессах при изменении объема газа, изменяется не только давление, но и температура. Причем при адиабатическом сжатии, повышается и давление и температура, а при адиабатическом расширении и давление и температура понижается. Признание этого факта освободит от ошибки, которая повторяется до сих пор в научной и учебной литературе. А именно, уравнение Пуассона описывает условно или квази адиабатические процессы, т.к. в неявном виде уравнение Пуассона требует сохранения в неизменности температуры газа в адиабатическом процессе. В случае опытов Клемана и Дезорма протекают последовательно два процесса: истинный адиабатический и изохорный. В случае опытов Гей-Люссака два адиабатических процесса условно объединяются в единый процесс.

В случае истинных адиабатических процессов происходит изменение температуры, хотя передача тепла отсутствует. Это очень важное отличие реальных адиабатических процессов и тех условно-адиабатических процессов, для которых Пуассон вывел свое уравнение. И которые до сих пор в литературе считаются истинно адиабатическими.

1.22.4 Обсуждение результатов

Если при адиабатическом процессе при изменении объема изменяются не только давление, но и температура, то это означает, что адиабатический процесс двухпараметрический. А для графического описания процесса недостаточно применения диаграммы *P – V*, в виде линии на плоскости. Реальный адиабатический процесс описывается трехмерной поверхностью на полной диаграмме состояния *P – V – T*.

Истинная адиабата отклоняется от условной адиабаты Пуассона, причем эти отклонения можно явно увидеть на графике (рис. 1.22.2), построенном исходя из представленных Клеманом и Дезорма данных.

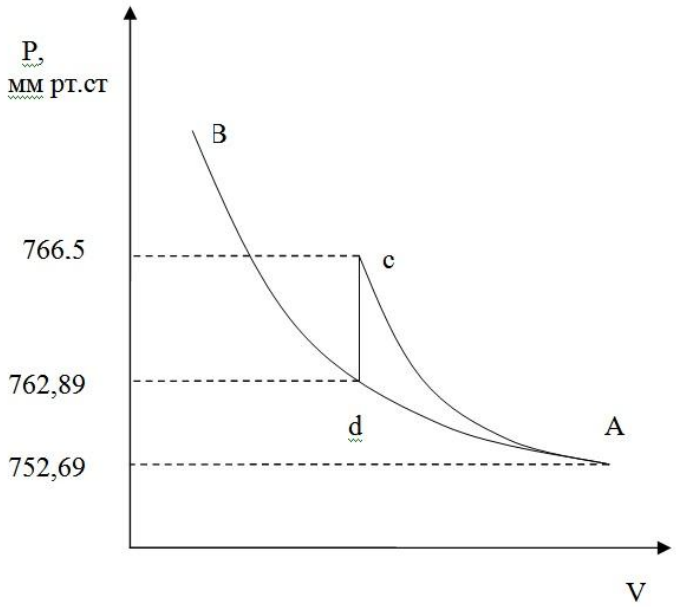


Рис. 1.22.2 – Сравнение истинной и условной адиабат в опытах Клемана и Дезорма (рис. Авт.)
AB – условная адиабата Пуассона, *Ac* – истинная адиабата, *cd* – изохорическое охлаждение.

Из рис. 22.2 видно, что при истинном адиабатическом процессе сжатия[47] давление растет быстрее, чем это должно быть, исходя из изотермической условной адиабаты Пуассона. Это совершенно логично, т.к. при адиабатическом сжатии давление повышается не только от уменьшения объема занимаемого газом, но и от повышения температуры. Снижение давления вдоль линии *cd* на рис. 2 как раз и характеризует ту часть повышения давления, которая происходит вследствие повышения температуры при истинном адиабатическом процессе.

[47] В оригинальном опыте Клемана и Дезорма на стадии адиабатического процесса происходит адиабатическое сжатие, т.к. в начале опыта газ содержался в баллоне при пониженном давлении, при открытии крана воздух поступал в баллон до уравнивания давления с атмосферным. При этом в баллон поступило некоторое количество газа m_2. При этом, масса газа m_1 в баллоне, первоначально занимающая весь объем баллона, стала занимать только его часть. Т.е. произошло адиабатическое сжатие (Прим. Авт.).

При адиабатическом расширении будет наблюдаться та же картина, только в обратном порядке. Давление при истинном адиабатическом расширении будет падать быстрее, чем это следует из графика условно адиабатической адиабаты Пуассона, т.к. при истинном адиабатическом расширении будет понижаться температура, значит, давление будет падать не только от увеличения объема, занимаемого газом, но и от понижения температуры.

Различия между условно адиабатическими и истинными адиабатическими процессами можно увидеть, сравнивая экспериментальные данные.

Так из опытов Клемана и Дезорма следовало, что отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме c_p/c_v, причем показатель адиабаты Пуассона равна именно этому отношению: $\gamma = c_p/c_v$ [142, с. 349], [110, с. 145].

Из опытов Клемана и Дезорма получено значение $\gamma = 1{,}37$, а из опытов для скорости звука, согласно уравнению Лапласа получалось $\gamma = 1{,}42$ [100, с. 72].

Значение, получаемое из опытов со скоростью звука, следует считать более точными, т.к. в опытах Клемана и Дезорма процесс условно адиабатический, а в опытах по определению скорости звука – истинно адиабатический. Эффект распространения звука в воздухе правильно описал Лаплас. «Работа Лапласа (1816 г.) внесла ясность. По мнению Лапласа, сжатие воздуха при прохождении звуковой волны сопровождается выделением теплоты. Но выделившаяся теплота не имеет времени рассеяться и остается полностью в слое воздуха» [100, с. 67].

«Метод вычисления c_p/c_v по экспериментальным данным для скорости звука в газах нашел впоследствии большое применение» [100, с. 72].

1.22.5 Выводы

1. Адиабатические процессы, которые в настоящее время считаются однообразными, на самом деле делятся на два вида: истинные и условно адиабатические.
2. Истинные адиабатические процессы происходят с изменением температуры. Условно или квазиадиабатические процессы происходят при неизменной температуре.
3. Изотермичность условных адиабатических процессов достигается различными искусственными приемами. Например, в опытах Клемана и Дезорма неизменность температуры достигается в процессе изохорного теплообмена с атмосферой. В случае опытов Гей-Люссака изотермичность достигается объединением двух противоположных адиабатических процессов (адиабатического расширения и адиабатического сжатия) в единый условно адиабатический процесс.
4. Уравнение Пуассона описывает условно адиабатические процессы, происходящие при условии $T = const$.

5. При истинных адиабатических процессах изменение давления за счет изменения температуры происходит быстрее, чем это следует из графика адиабаты Пуассона.
6. При истинном адиабатическом сжатии давление растет быстрее условной адиабаты Пуассона, потому, что при этом повышается температура, и давление растет не только за счет уменьшения объема, но и за счет увеличения температуры. При истинном адиабатическом расширении картина обратная, давление понижается не только за счет увеличения давления, но и за счет понижения температуры. Адиабата Пуассона учитывает увеличение давления только за счет уменьшения объема, игнорируя изменение давления за счет изменения температуры.

1.23 Уравнения реальных адиабат

1.23.1 Об ударной адиабате

История открытия ударной адиабаты очень драматична, в чем-то даже детективная, и при этом весьма поучительна, поэтому остановимся на ней подробнее.

Несмотря на то, что в современной научной и учебной литературе принято упоминать в списке первооткрывателей ударных волн три фамилии: Римана, Ренкина и Гюгонио, первым, кто был весьма близок к открытию ударных волн английский священник Самюэль Ирншоу. В статье «О движении жидкости, пока оно выражается уравнением непрерывности» опубликованной в трудах Кембриджского философского общества, 1837 г. [5]. «Подобно Риману, он исходил из рассмотрения волны сжатия конечной ширины, в которой гребень волны перегоняет область низкого давления, приводя к образованию разрыва. Однако, подойдя вплотную к уравнениям, Ирншоу неожиданно делает вывод, что природа не терпит скачков, и говорит нечто невразумительное об отражениях, о том, что природа как-нибудь да избежит возникновения ударной волны, возникновения ударной волны. Мы видим здесь очень наглядный и поучительный пример дурного влияния ошибочной философии на научные исследования» [66, с. 76].

Следующим был Стокс. Который, в работе написанной в 1848 г. «О сложности в теории звука» [30, с. 349-356] писал: «Конечно, после момента, когда выражение (А.) становится бесконечным, какое-то движение будет продолжаться, и мы, возможно, захотим узнать, какова природа этого движения. Возможно, наиболее естественным предположением, которое следует сделать для испытания, является то, что образуется поверхность разрыва, проходя через которую происходит резкое изменение плотности и скорости»[48] [50, с. 352].

Далее Стокс рассматривает условия подобного движения и выводит два соотношения – уравнение сохранения массы и уравнение сохранения количества

[48] Перев. Авт.

движения, выполнение которых гарантирует сохранение поверхности разрыва волны. Он пишет: «Уравнения (2.), (3.) выполняются, оказывается, что разрывное движение динамически возможно»[49] [50, с. 354].

Внимательно проанализировав работу Стокса легко увидеть, что Стокс не только вывел математические условия существования ударной волны, но и привел физические аргументы, почему такое движение возможно в реальных газах, но невозможно в рамках модели идеального газа и идеальной жидкости. Тем самым, Стокс предвосхитил работы Ренкина и Гюгонио, которые через много лет, практически повторяли рассуждения Стокса.

Перейдем к работе Римана, написанную в 1860 г., а затем вернемся к Стоксу, чтобы прояснить некоторые моменты.

«Риман в своем мемуаре [138,с. 376], составил первые два уравнения, - сохранение вещества и сохранения количества движения, в качестве третьего уравнения принимает уравнение Пуассона, т.е. заранее задает сохранение энтропии в ударной волне[50], по аналогии с сохранением энтропии в движениях безударных волн, в которых действие диссипативных сил – вязкости и теплопроводности не рассматриваются. Полученное им соотношение между давлением и плотностью и общая картина движения обладают рядом общих черт с истинной картиной. Однако уравнения Римана приводят к тому, что закон сохранения энергии оказывается невыполненным. Поэтому мы должны признать их ошибочными» [66, с. 74].

Тем не менее, хотя работа Стокса известна, как и работа Римана, но имя Стокса, в отличие от имени Римана, в современной научной и учебной литературе не упоминается среди основоположников теории ударных волн. Причина банальна: Стокс, имевший репутацию скромного и застенчивого человека, отказался от своих идей, не желая полемизировать с В. Томпсоном. Вот что пишет Стокс в 1877 году Релею, в ответ на критику:

«Дорогой лорд Релей.

Спасибо Вам за указанные возражения против странного вида движения, о котором я размышлял в работе, на которую Вы ссылаетесь. Сэр В. Томпсон указал мне то же самое много лет тому назад, и я упомянул бы об этом, предоставься мне случай писать что-либо, относящееся к предмету, или в ином случае, если бы моя работа привлекла внимание. Кажется, однако, что едва ли стоит удостаивать критики отрывок из работы, похороненной среди другой научной старины» [172].

Риман же, напротив, несмотря на очевидные несоответствия реальности, остался верен своим идеям, и вошел в историю, в том числе и как один из основоположников теории ударных волн.

Тем не менее, работа Стокса не пропала втуне, хотя и не принесла Стоксу удовлетворения. Дело в том, что Стокс расширил такое понятие как «непрерывная функция». Этот момент имел огромное значение. Т.к. до работы

[49] Перев. Авт.
[50] Т.е., Риман ограничивается рамками модели идеального газа (Прим. Авт.)

Стокса было общепринято понимать, что термин непрерывная функция, не только как неразрывная функция, но еще и как гладкая функция.

Стокс в своей работе писал: «Под термином «непрерывная функция» здесь я понимаю функцию, значение которой не изменяется сразу, а не (как иногда используется термин) функцию, которая сохраняет одно и то же алгебраическое выражение. Действительно, мне представляется чрезвычайно важным при рассмотрении применения уравнений с частными производными к физическим и даже к геометрическим задачам рассматривать функции, отличные от идеи алгебраического выражения»[51] [30, с. 352].

Было еще одно важное заявление Стокса, оказавшее несомненное влияние на последующих исследователей. Это рассуждения Стокса о размерах фронта ударной волны: «Но легко будет видеть, что разрывное движение остается возможным, когда мы учитываем изменение температуры из-за конденсации и разрежения, *пренебрегая, однако, передачей тепла от одной части жидкости к другой*. Действительно, поскольку речь идет о возможности разрыва, это несущественно в зависимости от того, какой закон может увеличивать давление с плотностью.

Конечно, связь тепла с одной частицей жидкости с другой повлияла бы на результат. Но есть другое предположение, **что противоречит фактическому состоянию упругих жидкостей. Неверно, что одна часть упругой жидкости неспособна оказывать какую-либо тангенциальную силу на другую часть, на которой она скользит, хотя изменение скорости от одной части к другой не является резким, но непрерывным[52].**

Вследствие этой тангенциальной силы, аналогичной в некоторых отношениях к трению в случае твердых тел, взаимное давление двух смежных элементов жидкости не является точно нормальным к поверхности разделения и не равно во всех направлениях относительно одной и той же точки. Во многих случаях влияние этого внутреннего фрикциона нечувствительно, в других случаях это очень важно. Его общий эффект - проверить относительное движение частей жидкости. Предположим теперь, что поверхность разрыва почти сформирована, т.е., что в окрестности некоторой поверхности происходит очень быстрое изменение плотности и скорости. Легко показать, что в таком случае быстрая конденсация или разрежение означает быстрое скользящее движение жидкости; и это быстрое скользящее движение вызовет в действие значительную тангенциальную силу, эффект которой будет заключаться в проверке относительного движения частей жидкости. Поэтому оказывается почти уверенным, что внутреннее трение эффективно предотвратит образование поверхности разрыва и даже сделает движение непрерывным снова, если бы оно было на мгновение прерывистым»[53] [30, с. 356].

[51] Перевод Авт.
[52] Выделено нами.
[53] Перевод Авт.

Т.о., Стокс приходит к выводу, что фронт ударной волны имеет не нулевую ширину, т.к. газы имеют внутреннее трение (вязкость) и не нулевую теплопередачу. Стокс отмечает, что это явно противоречит современным ему взглядам[54], но позволяет перейти от разрыва в плоскости фронта ударной волны и перейти к непрерывной, хотя и негладкой функции в пределах малой области ударной волны. Такое поведение ударной волны признано в современной научной литературе, например в [39, с. 114], [66, с. 63], [105, с. 122].

Следующей работой по ударным адиабатам была работа Ренкина 1870 г. [24, с. 277-288]. В этой работе Ренкин исправил «неточность Римана, который не пользовался уравнением энергии, а считал давление и плотность с двух сторон скачка связанным адиабатой Пуассона» [171, с. 73]. Академик Я.Б. Зельдович считал мемуар Ранкина наиболее интересным (из работ основоположников) «с точки зрения физической газодинамики, с точки зрения отчетливого понимания сущности происходящих в ударной волне явлений» [66, с. 74]. Посмотрим, чем же мемуар Ренкина привлек внимание маститого академика. В первую очередь тем, что «У него сформулированы важнейшие принципы автомодельности» [66, с. 74]. И это естественно является неоспоримым достоинством Ренкина, но с другой стороны: «Ренкин рассматривает вещество, хотя и не обладающее вязкостью, но обладающее теплопроводностью» [66, с. 74].

Напомним, что идеальный газ не обладает ни вязкостью, ни теплопроводностью, Ренкин, соответственно, рассматривает некий симбиот, полу идеальный газ. Более того: «Именно, Ренкин особенно подчеркивает, что численно коэффициент теплопроводности вещества может быть сколь угодно мал, но, тем не менее, в ударной волне мы не можем им пренебречь» [66, с. 74]. Другими словами, Ренкин очень пытался сблизить теорию ударных волн и модель идеального газа, но, тем не менее, у него это до конца не получилось. Несмотря на это Зельдович отмечает определенные успехи Ренкина: «Этим кладется основа пренебрегать диссипативными силами, в астности теплопроводностью, там, где величина градиентов определена извне, заранее задана самими уравнениями движения без теплопроводности, и почему нельзя пренебрегать теплопроводностью там, где величина градиента сама по себе не определена» [66, с. 74].

Т.о., Ренкин в своем мемуаре реализовал известный принцип: «Если чего-то категорически нельзя, но очень хочется, то немножко можно» (с).

Зельдович называет это *первым приближением* [66, с. 75]. «Качественно для частного случая, когда единственным диссипативным фактором является теплопроводность вещества, эти соотношения совершенно отчетливо выяснены Ренкиным» [66, с. 75].

[54] В статье «О движении жидкости, пока оно выражается уравнением непрерывности» Ирншоу доказывал, что скачки свойств газов при движении возмущений невозможны, именно потому, что функции свойств должны быть непрерывными, понимая под этим термином, не только непрерывность, но еще и гладкость функции, как это было принято в то время. О чем и говорит Стокс. (Прим. Авт).

Примечательно, что говорит Зельдович дальше о мемуаре Ренкина: «Дальнейшее изложение Ренкина страдает излишней сложностью… В комбинации с общими термодинамическими соотношениями Ренкин, правда не без труда, получает систему уравнений, эквивалентную системе уравнений Гюгонио, и выписывает уравнения для идеального газа» [66, с. 75]. Фактически Ренкин, хоть и с трудом, хотя и обходными путями, но получает то, чего он добивался, совместить уравнения ударной адиабаты и модели идеального газа.

Но, ради истины надо признать, что получилось это у Ренкина не совсем удачно. «Ренкин показал, что установившийся процесс, в котором только силами давления переход в узкой области из одного постоянного состояния в другое, невозможен. Вместо этого он предположил, что в этой области происходит неадибатичный процесс, подчиненный условию, согласно которому тепло может сообщаться от одной частицы другой, но не приносится извне.

Условие Ренкина согласуется с законом сохранения энергии. Однако Реллей (1910) и Гюгонио (1887) ясно указали, на то, что обратимый адиабатический переход в ударной волне нарушает принцип сохранения энергии» [105, 124].

Последним, из признанных основоположников современной теории ударных волн, был капитан артиллерии Гюгонио, совмещавший службу в морской артиллерии с должностью профессора механики и баллистики в артиллерийской школе.

В мемуаре «О распространении движения в телах, особенно в идеальном газе» [13], ставшим классическим, Гюгонио вывел уравнение ударной адиабаты, которую сейчас называют адиабатой Гюгонио, реже – адиабатой Ренкина-Гюгонио. Вывод этого важного уравнения, проделанный в свое время Гюгонио, в настоящее время приводится практически во всех учебниках по газовой динамике. Главное достижение Гюгонио состояло в том, что он учел все недоработки предшественников и полностью отказался от попыток совместить условиий идеального газа (отсутствие тепловодности и вязкости) в разрыве, в качестве компромисса сохранив условие идеальности вне разрыва. «Действительно, Гюгонио показал, что при отсутствии вязкости и теплопроводности (вне разрыва) из сохранения энергии следует сохранение энтропии в непрерывном течении и изменение ее в разрыве. Из сохранения энергии он вывел также и третье условие на разрыве в обычной форме, которой следует отдать предпочтение по сравнению с формой, полученной Ренкиным, хотя в случае идеального газа три условия Ренкина равносильны условиям Гюгонио» [105, 124].

Неизвестно сколько бы еще продолжались бы теоретические споры о существовании ударных волн, по крайней мере, основанием для признания мемуара Гюгонио послужило не то, что выводы Гюгонио были безупречны. А то, что в том же 1887 г в трудах Кайзеровской Академии наук была опубликована статья Эрнста Маха «Фотографическая фиксация процесса, инициированного снарядом в воздухе» [15, с. 764].

В этой статьей Мах поставил точку в многолетних спорах теоретиков о существовании ударных волн в газах. С таким аргументом никто не спорил. Тем не менее, попытки продолжались. «Любопытно, что даже в издании 1925 г. известной книги «Дифференциальные уравнения в частных производных математической физики», составленной Вебером по лекциям Римана, после того как весь вопрос был полностью выяснен, Вебер по прежнему выражает странные сомнения – не могут ли при учете турбулентности все же иметь место уравнения Римана» [66, 74].

Выше уже сказано, что принципиальное отличие работы Римана от других исследователей в том, что Риман пытался совместить теорию ударных волн и модель идеального газа, в явном виде, приняв в качестве третьего уравнения – уравнение Пуассона. В этом ключе становится понятными те сомнения Вебера, которые Зельдович назвал странными.

Попробуем разобраться, почему споры о существовании ударных волн длились так долго, и даже после того, как Мах экспериментально доказал существование ударных волн, находились ученые, которые все-таки пытались совместить несовместимое.

Дело в том, что основные возражения против ударных волн состояли в том, что существование ударных волн и теория идеального газа несовместимы.

«В предыдущем изложении мы подчеркнули те случаи, когда классическая газовая динамика, оперирующая представлением о непрерывном распределении давления и пользующаяся дифференциальными уравнениями для описания явлений, но не рассматривающая ни вязкости, ни теплопроводности, наталкивалась на те или иные трудности» [66, с. 62].

«*Итак, невозможно, чтобы течение при всех обстоятельствах оставалось непрерывным, изэнтропическим и управляемым только силами давления.* Замечательно, что такая, казалось бы, весьма вероятная гипотеза о возможном механизме, управляющем течением, отвергается по чисто математическим причинам» (курсив Курант Р., Фридрихс К.) [105, с. 116].

«Все перечисленные случаи отчетливо показывают, необходимость нахождения еще каких-то других видов решения газовой динамики, не вытекающих непосредственно из уравнений газовой динамики идеальных газов (здесь – идеальных в смысле отсутствия вязкости и теплопроводности)» [66, с. 62].

«Конечно, мы требуем, чтобы три закона сохранения – энергии, массы и импульса – выполнялись и в этих необратимых процессах. Вне разрыва единственной действующей силой является, по нашим предположениям, градиент давления, и единственный выигрыш или потеря в энергии происходит за счет работы этих сил давления. Поэтому в областях непрерывного течения справедливы наши основные уравнения» [105, с.123].

Авторы забыли упомянуть, что «основные уравнения» - это уравнения идеального газа, и прекращают они свое действие не только в узких пределах

разрывных волн, но и в широких пределах спокойного течения при низких и высоких температурах, при сильном разряжении и сильном сжатии.

«Как мы помним из § 8, постоянство удельной энтропии для каждой частицы газа, т.е. обратимость, следует для непрерывных процессов из закона сохранения энергии. Для разрывных процессов, подчиненных тем же законам сохранения, это уже не имеет места. Термодинамическое условия, выражающее необратимый характер процесс, состоит в том, что энтропия не должна уменьшаться в разрывном процессе, и это условие, налагаемое на энтропию, должно быть добавлено к законам сохранения» [105, с. 123].

Получается довольно странная ситуация, если процесс непрерывный, то из закона сохранения энергии следует, что энтропия должна сохранять свое значение. А если процесс прерывный, т.е. испытывает скачок градиента свойств, то из того же закона сохранение численного значения энтропии совсем не следует. Какой-то двусмысленный закон сохранения получается, хотя разговор идет об одном из самых фундаментальных законов Природы – законе сохранения энергии.

В действительности это кажущийся парадокс разрешается совсем легко. Закон неубывания энтропии для самопроизвольных процессов, действует всегда, но при н.у., когда свойства газов, с достаточной точностью могут быть описаны приближенными законами идеального газа, энтропия изменяется настолько незначительно, что без внесения фатальной ошибки, ее можно считать постоянной. В учебниках по газовой динамике прекрасно показано, что законы идеального газа – это пример упрощения законов реальных газов, в случаях, когда можно пренебречь некоторыми отклонениями в виду из малости.

Из вышеизложенного ясно видно, что совместить идеальный газ и ударные волны невозможно в принципе, но беда в том, что другой теории газа не существовало.

О том, что для идеального газа ударных волн существовать не может, понимал еще Стокс. «Странные результаты, по которым я пришел, кажутся довольно выводимыми из двух уже упомянутых гипотез. Из этого следует, что рассматриваемое прерывистое движение никогда не может иметь место, поскольку мы все время реконструировали идеальную упругую жидкость, которая не существует в природе»[55] [30, с. 356].

Первая теория, расширяющая модель идеального газа была кинетически-потенциальная модель Ван дер Ваальса, опубликованная в 1873 г. В этой модели Ван-дер-Ваальс ввел потенциальное взаимодействие между частицами газа, т.о. в газе Ван дер Ваальса появляется механизм вязкости. Но механизма теплопроводности, в модели Ван дер Ваальса не имеется. Также в модели Ван дер Ваальса не имеется механизма изменения энтропии при изменении давления, хотя такая возможность имеется. Но, даже это явилось главной проблемой, проблема в том, что теория Ван дер Ваальса, хотя и носит название «теория

[55] Перев. Авт.

реальных газов», тем не менее, теория Ван дер Ваальса имеет ряд расхождений с реальными газами [169, с. 230], [160, с. 107] и др. И это также не доставляло популярности теории Ван дер Ваальса.

Несмотря не эти недостатки в 1910 г. Ва дер Ваальс получил Нобелевскую премию за работы в области теории газов, именно потому, что его теория была более приближена к реальной теории газов, чем теория идеального газа.

Не известно, что послужило причиной, но теория Ван дер Ваальса не применяется в теории ударных волн, хотя некоторые примеры говорят, что это скорее недостаток, чем достоинство.

«С процессом схождения ударной волны к центру имеет целый ряд общих черт процесс захлопывания пузырьков в жидкости (в воде). В реальной жидкости часто образуются маленькие пузырьки, заполненные паром жидкости и нерастворенными газами. Явление образования пузырьков носит название кавитации.

Задачу о движении жидкости при захлопывании пузырька в идеальной жидкости решал Рэлей. Жидкость считалась идеальной (невязкой и несжимаемой)» [67, с. 628].

Результаты решения задачи Рэлея для невязкой и несжимаемой жидкости оказались неудовлетворительными. «Скорость границы (пузырька) стремится к бесконечности. В пределе $R \to 0$ потенциальная энергия стремится к нулю, и вся энергия E, которая теперь является кинетической, концентрируется в точке начала координат. Плотность энергии в ней бесконечна. В отличие от скорости, давление в момент фокусировки бесконечно и на любом конечном радиусе (с давлением в модели несжимаемой жидкости не связана с энергия). Это свидетельствует о несовершенстве модели несжимаемой жидкости» [67, с. 630].

В конце статьи Рэлей пишет «…и, казалось бы, что на этот вывод не сильно влияет пренебрежение сжимаемостью перед ударом.

Следующий ход событий можно проследить, в «Теории звука», § 279, но, кажется, чтобы построить удовлетворительную теорию, сжимаемость должна учитываться на более ранней стадии»[56] [25, с. 98].

Конечно, Ван дер Ваальс строил свою теорию для газов, но его идеи о необходимости связи внутренней энергии не только с кинетической энергией частиц газа, но и с потенциальной[57] заслуживает пристального внимания.

Решение задачи Рэлея при дополнительных условиях занимались другие ученые. С учетом сжимаемости, но без учета вязкости задачу решал Хантер, с учетом вязкости в несжимаемой жидкости занимался Е.И. Забабахин [67, с. 631].

Решением задачи Рэлея с учетом и сжимаемости и вязкости, по видимому не занимался никто, в связи с большими математическими трудностями.

Необходимо отметить, что молекулярно-фотонная теория (МФТ), предлагаемая авторами, прекрасно совмещается с необходимыми требованиями, предъявляемыми к теории для совмещения с существованием ударных волн. По

[56] Перев. Авт.
[57] Именно поэтому, мы называем теорию Ван дер Ваальса кинетически-потенциальной (Прим. Авт.).

крайней мере, в предлагаемой теории имеется механизм вязкости и механизм теплопроводности. Что относится к соответствию экспериментальным данным, то МФТ имеет меньшие отклонения от фактических данных реальных газов, чем теория Ван дер Ваальса.

1.23.2 Об истинной адиабате реальных газов

Кроме общепризнанной практики применения адиабаты Гюгонио в теории ударных волн, для этого уравнения есть более широкая область применения.

Рассмотрим этот вопрос подробнее.

В научной и учебной литературе есть существенные различия при описании фронта ударной волны. Причем это различие в описании проистекает не в силу незнания процессов, а по причине того, какую задачу ставит автор. Либо он описывает математическую модель ударных волн, либо физические процессы, происходящие при проходе ударной волны.

Математическая модель ударной волны описывает фронт как плоскость, в которой свойства газа (плотность, давление, скорость, температура, энтропия) терпят разрыв второго рода. Толщина фронта ударной волны принимается равной нулю.

Физическая модель предполагает, что свойства претерпевают не мгновенные изменения, а соответствующие изменения в пределах некоторой ненулевой зоны. Т.е., изменения быстрые, но не мгновенные. При этом, естественно ширина фронта ударной волны не может быть нулевой, а имеет конечные размеры (рис. 23.1).

Рис. 23.1 – Различные модели фронта ударной волны [66, с. 63]

Различия моделей не имеют никакого значения, если состояние газа оценивают до подхода ударной волны и после ее прохождения.

Важно другое. В газовой динамике принято различать «ударные волны», и «звуковые волны». Причем границы раздела обычно определяют по скорости фронта $V_ф$. Для ударных волн $V_ф >> c$, а для звуковых волн, принято считать $V_ф = c$. Где c – скорость звука в газе.

Но, на самом деле, эта граница чисто искусственная. Исследования ударных волн показывают, что скорость фронта ударной волны – величина не постоянная. И зависит от величины скачка давления, или силы разрыва. «Величину скачка $p_2 - p_1$ в ударной волне называют (абсолютной) силой разрыва» [127, с. 44]. Причем величины изменения параметров, в том числе и скорости зависят от величины изменения давления. Причем скорость фронта при стремлении скачка давления к нулю стремится к скорости звука. Другими словами, если изменение давления очень мало, то скорость фронта, с небольшой погрешностью можно считать равной скорости звука в газе.

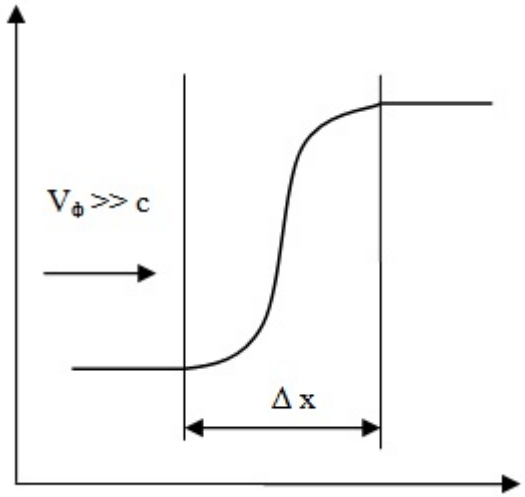
Тоже самое происходит и с другими параметрами газа. «Предыдущие результаты можно описать, сказав, что скачок энтропии в ударной волне есть величина *третьего порядка* малости, а скачки плотности и нормальной составляющей скорости (а также и внутренней энергии) суть величины первого порядка малости по сравнению с силой разрыва, когда последняя стремиться к нулю» [127, с. 44].

Вышесказанное можно сформулировать следующим образом. Различия между ударными и звуковыми волнами в газах проходит по допустимой степени погрешности определения параметров газа. Если величина отклонения скорости фронта от скорости звука не превышает допустимых (не влияющих на точность расчетов) границ, то ударную волну вполне можно считать звуковой. Такой переход сильно упрощает методику расчетов, а именно упрощение расчетов и является целью такого перехода.

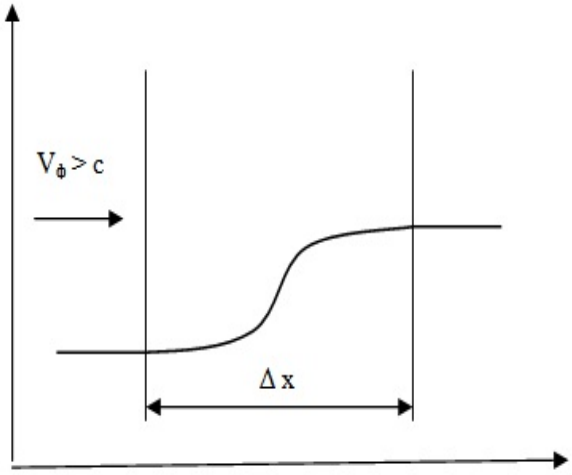
«В предельном случае, когда изменения плотности $\Delta\rho$ и давления Δp» при движении вещества очень малы по сравнению со средними значениями плотности ρ_0 и давления p_0, а скорости движения малы по сравнению со скоростью звука c, уравнения газовой динамики превращаются в уравнения акустики и описывают распространение звуковых волн» [67, с. 18].

Кроме изменения параметров газа, таких как температура, плотность и т.д. величина скачка давления прямо влияет и на ширину зоны фронта ударной волны (Рис. 23.2). Исследования показывают, что чем меньше величина изменения давления в газе, тем шире зона изменения параметров (зона фронта ударной волны). «Ширина фронта обратно пропорциональна амплитуде волны, причем масштабом ее служит длина свободного пробега молекул» [67, с. 75] Если для классических ударных волн, когда давление быстро изменяется в несколько тысяч раз, фронт ударной волны не превышает несколько длин свободного пробега частиц газа.

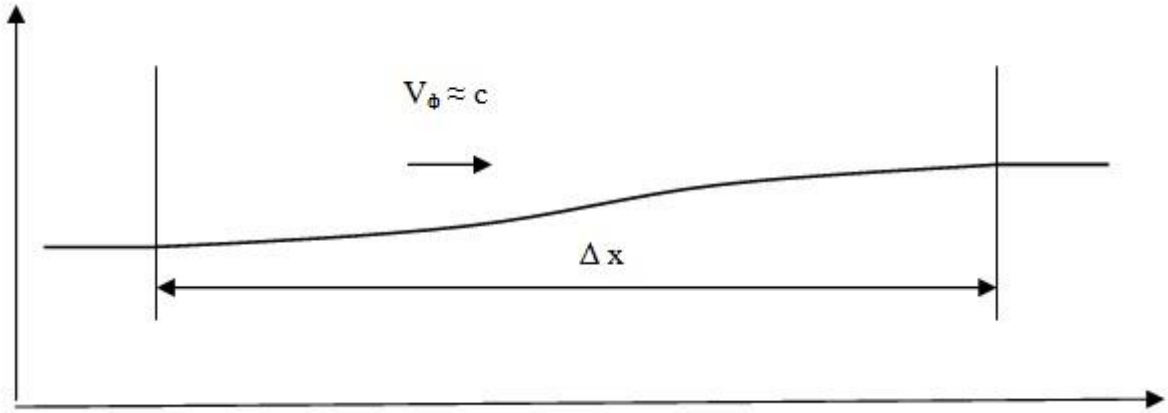
То для звуковых волн, когда изменение давления очень мало по сравнению с величиной начального давления, ширина области изменения параметров газа достаточно велика.



а) сильная (ударная) волна



б) слабая (ударная) волна



в) звуковая волна

Рис. 23.2 – Различные фронты ударных и звуковых волн

Как сказано выше, если величина скачка (разница давлений до и после фронта) очень мало, то отклонением скорости фронта волны от скорости звука можно пренебречь. Но, это не единственный параметр, которым можно пренебречь, в случае очень малого скачка давления.

В литературе приводятся данные, что изменение энтропии в зоне волнового фронта составляет величину третьего порядка малости[58] относительно изменения давления. Если изменение давления во фронте волны достаточно мало, то изменение энтропии можно считать (с некоторой погрешностью) равной нулю. Приходим к возможности рассмотрения адиабатических процессов, как изоэнтропических.

Еще в самых ранних работах по ударным волнам исследователи показали, что влияние теплопроводности и вязкости существенно только в зоне волнового

[58] Примерно, как корень кубичный от изменения сравниваемого параметра, в данном случае от изменения давления (Прим. Авт.).

фронта, а за пределами фронтовой зоны теплопроводность и вязкость можно совершенно не учитывать. Совместив эти определения можно сказать, что если сила разрыва (величина изменения давления) очень мала, и рассматривая состояние газа за пределами волнового фронта, то вполне можно пользоваться теорией и уравнениями идеального газа. При этом всегда надо учитывать, что изменения, производимые в зоне волнового фронта, происходят не мгновенно, а в течение некоторого промежутка времени. Если переждать время, необходимое для установления конечных параметров, то не имеют никакого значения процессы, происходящие при прохождении волнового фронта[59].

Исходя из вышеизложенного, можно сказать, что адиабата Гюгонио подходит не только для описания ударных волн, но также и для всех адиабатических процессов.

Это подтверждают два факта. Во-первых, рассмотрим уравнение адиабаты Гюгонио.

$$h_1 - h_2 + \frac{1}{2}(p_2 - p_1)(V_1 + V_2) \quad . \qquad (1.23.1)$$

Здесь h – энтальпия газа; p – давление; $V_i = \frac{1}{\rho_i}$ – удельный объем; ρ – плотность газа. Индексы 1 и 2 означают состояние газа до и после фронта волны.

С использованием внутренней энергии формула адиабаты Гюгонио записывается в форме:

$$E_1 - E_2 + \frac{1}{2}(p_2 - p_1)(V_1 + V_2) \text{ [154, с. 78] .} \qquad (1.23.2)$$

Независимо в какой форме записывается адиабата Гюгонио, в виде (1) или (2), в уравнение не входит скорость фронта волны. На самом деле, адиабата Гюгонио связывает параметры газа до и после фронта волны. Не важно как проходила волна возмущения, с какой скоростью и насколько сильный или слабый был скачок, и через какое время после прохождения волны мы измеряем, параметры газа, главное, что параметры газа до и после возмущения произведенные волной связываются единым уравнением, формулой адиабаты Гюгонио, в виде либо уравнения (1) либо в виде уравнения (2).

Во-вторых. «Если в каком-нибудь месте стационарно движущийся газ подвергается слабому возмущению, то влияние этого возмущения распространяется затем по газу со скоростью (относительно самого газа), равной скорости звука» [111, с. 442].

59 Можно напомнить, что в ставшем уже классическим опыте Клемана-Дезорма после перекрытия крана необходимо подождать еще некоторое время для установления стационарных условий [, с. 71] (Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики. - М.: Госхимиздат, 1962. 444 с.)

Т.е., любое возмущение в газе распространяется не мгновенно, а посредством прохождения волны возмущения. В случае слабых возмущений в газе распространяются звуковые волны, распространяющиеся со скоростью звука. В случае сильных возмущений (например, взрыва) – волны становятся ударными, скорость которых может быть намного больше скорости звука.

В любом случае, при воздействии от самого слабого, до самого сильного, газ переходит к новому состоянию, и если переход осуществляется адиабатически, то связь между исходным состоянием и конечным описывается уравнением адиабаты Гюгонио.

В отдельных случаях, когда сила волны (разница между конечным и начальным давлениями) мала, можно вводить некоторые упрощения. А именно, вместо ударных волн рассматривать звуковые волны, и если изменение энтропии очень мало, рассматривать процесс как изоэнтропийный. Но в любом случае нужно помнить, что на самом деле, волны всегда ударные, и любой адиабатический процесс – идет с изменением энтропии. Поэтому рекомендуется, прежде чем применять упрощенные методы, провести проверочные расчеты по определению действительной скорости волны возмущения и действительной величине изменения энтропии.

1.23.3 Выводы

1. При любом местном возмущении газа, движением поршня, движением обтекаемого тела или локальном взрыве, возмущения распространяются по объему газа в виде волн возмущения.
2. Любой адиабатический процесс является не изоэнтропийным, и возмущения в газах распространяются со скоростью выше скорости звука.
3. Любой адиабатический процесс наиболее полно и максимально точно описывается уравнением адиабаты Гюгонио.
4. При решении уравнений газодинамики предполагается, что параметры газа меняются скачком в плоскости фронта волны. А параметры (давления, температуры, энтропии и т.д.) терпят разрыв первого рода. На самом деле, это чисто математическая абстракция. В действительности все изменения параметров происходят в зоне фронта волны возмущения, не нулевой ширины. В пределах этой узкой зоны происходит сильное изменение параметров газа, но гладкое без разрывов. Но, как показали исследования, рассматривать и решать уравнения газодинамики проще, если считать уравнения разрывными, а не сложно составными, когда параметры от начальных (неизменных значений), в узкой области резко возрастают, а скорость резко падает, а после прохождения фронта волны опять становятся постоянными.
5. То, что адиабатические процессы подчиняются уравнению Гюгонио, а волны возмущения в газах описываются уравнениями разрывов, говорит о том, что в любых адиабатических процессах необходимо учитывать и теплопроводность, и вязкость газа. А это означает, что модель идеального газа

(нетеплопроводного и невязкого) неприменимо к описанию адиабатических процессов.

6. Степень изменений параметров газа, температуры, плотности, энтропии, энтальпии, а также скорость распространения, зависят от величины изменения давления, до и после распространения возмущения. Причем чем сильнее возмущение, тем скорость волны возмущения выше скорости звука в газе и тем больше изменение других параметров газа.

7. В случае если величина изменения давления (амплитуда волны или сила скачка) мала, то скорость распространения волны мало отличается от скорости звука, и волну можно считать звуковой. Что приводит к упрощению расчетов.

8. Также, в случае слабых возмущений можно сильно упростить расчеты, если изменение параметров, связанное с амплитудой волны возмущения, настолько мало, что в пределах допустимой погрешности можно считать их постоянными. Особенно это касается энтропии. Т.к. если изменение температуры и скорости волны являются малыми первого порядка относительно амплитуды волны, то энтропия является малой третьего порядка относительно того же параметра.

9. Вышесказанное означает, что если амплитуда волны возмущения (изменение давления) мала, то в качестве первого приближения адиабатический процесс можно считать изоэнтропийным, в пределах допустимой погрешности.

10. Влияние вязкости и теплопроводности ощутимо только для описания процессов происходящих в пределах зоны фронта волны возмущения. Если рассматривается только начальное и конечное состояние газа, не вникая в суть процессов происходящих при прохождении волны возмущения, то влиянием теплопроводности и вязкости газа можно пренебречь.

11. При осуществлении перечисленных выше условий, что величина изменения давления мала, процессы, происходящие в области зоны фронта, не рассматриваются, то газ в первом приближении можно считать идеальным.

1.24 Необходимые дополнения к теории газов

1. Современное определение термина «идеальный газ» является неполным, т.к. не отражает всех физических свойств газов как фазового состояния вещества.
2. Признание наличия у молекул газа исключительно кинетической энергии и полное отрицание наличия взаимодействия молекул между собой приводит к парадоксальным ситуациям, когда один и тот же газ при одних условиях является «идеальным», а при изменении внешних условий (температуры и давления), тот же газ уже становится «реальным».
3. Признание наличия у молекул газа полной механической энергии (и кинетической и потенциальной) приведет к отсутствию парадоксальных скачков от свойств «идеального газа» к свойствам «реального газа», с соответствующей необходимостью замены уравнений.

4. В случае введения в постулаты «идеального газа» наличие у молекул газа полной механической энергии свойства идеального газа можно описывать плавными переходами от превалирующего значения кинетической энергии при высокой температуре и низком давлении до решающего значения потенциальной энергии при низкой температуре и высоком давлении.
5. Внесение в постулаты «идеального газа» собственного объема молекул газа необходимо для описания поведения газов при высоких давлениях, когда собственный объем молекул газа становится сравнимым с объемом сосуда занимаемого газом.
6. Т.о. молекулярно-кинетическая теория, принятая на сегодняшний день, как единственная теория «идеального газа» не отрицается, а становится составной частью обобщенной теории «идеального газа» реализуемой при определенных условиях (низких давлениях и высокой температуре).
7. Наиболее расширенное определение «идеального газа» может быть сформулировано следующим образом: «идеальный газ» - это газ, имеющий обобщенные свойства присущие всем газам, как фазовое состояние вещества, но не имеющее различий присущих реальным газам вследствие различных химических свойств.
8. В теории реальных газов, необходимо отказаться от рассмотрения давления, как параметра характеризующего состояние термодинамической системы газов, и перейти к такому параметру как плотность газов.
9. В газах при различных давлениях наблюдаются процессы образования молекул разной степени сложности, чем выше давление, тем более сложные молекулы образуются. При очень высоких давлениях (большой плотности) атомы газов объединяются в единую «молекулу», занимающую весь объем отведенный газу.
10. Предыдущий вывод подтверждается спектроскопическими исследованиями газов при различных давлениях. Данные экспериментов говорят о том, что при низких давлениях спектры соответствуют излучениям отдельных атомов (полосатые). При повышении давления спектры переходят в полосатые, соответствующие излучениям молекул, при дальнейшем повышении давления полосы спектров расширяются, и при самых высоких давлениях переходят в непрерывный спектр, соответствующий излучению тел, а не газов.
11. Вириальные коэффициенты теории газов показывают меру образования молекул из отдельных атомов. Второй вириальный коэффициент показывает сколько (процентов) отдельных атомов объединены в двухатомные молекулы. Третий показывает, сколько отдельных атомов объединены в трехатомные и т.д.
12. Надо различать понятия валентных молекул, принятое в химии, характеризующее химическую активность элементов при н.у., и физических молекул, образующихся при повышенных давлениях и распадающихся при понижении давления.
13. Несмотря на принятые в химии утверждения, что гелий химически абсолютно инертен, тем не менее, существенное влияние второго вириального

коэффициента говорит об образовании соединений двух атомов He в молекулу, даже при н.у.

14. Искусственное разделение в теории реальных газов решеточной модели газа и теории Ван дер Ваальса приводит к запутыванию ситуации. Т.к. эти две теории не противоречат друг другу, а дополняют. Теория Ван дер Ваальса учитывает такие свойства молекул газа, как объем молекул и потенциальное взаимодействие (Ванн дер ваальсовы силы), а вириальное уравнение решеточной модели учитывает соединение атомов газа в молекулы при подходящих термодинамических условиях.

Глава II Общая молекулярно-фотонная теория. Тепловая фотоника

Фактически, хотя, Ван-дер-Ваальс и улучшил уравнение состояния газа, по сравнению с уравнением Клайперона, но при этом не внес ничего нового в теорию тепла. Все тепло, содержащееся в веществе, в том числе и теплота газов, признается только в виде кинетической энергии молекул вещества.

Апофеозом механической теории тепла можно считать атомно-колебательную модель плавления кристаллов Линдеманна [14]. Критерий Линдеманна основан на концепции, что плавление происходит, когда отношение корня среднеквадратичной флуктуации (RMSF), при положениях атомов в положениях равновесной решетки, расстояние до ближайшего соседа достигает критического значения. Другими словами, когда кинетическая энергия атомов в кристалле достигает критического значения, кристалл разрушается и вещество переходит в жидкое состояние.

Критерий Линдеманна является наиболее популярным в теориях плавления ввиду его простоты и логической обоснованности, но только в рамках кинетической теории тепла. Но, т.к. в современной научной литературе признается исключительно кинетическая теория тепла, то соответственно, можно сказать, что критерий Линдеманна является единственным научно обоснованной моделью плавления.

Критерий Линдеманна имеет множество недостатков и подвергается критике с разных сторон, мы же отметим только некоторые, в русле нашей исследовательской программы.

Первое, что мы отметим, это то, что сам факт существования критерия плавления. Дело в том, что кристаллы переходят от кристаллического к жидкому состоянию, не постепенно, как следовало бы ожидать исходя из статистического смысла критерия Линдеманна, а скачком, при определенной температуре.

Этому факту посвящено много научных работ, тем не менее, факт до сих пор не имеет полноценного раскрытия.

Второе, американский профессор Г.Е. Уленбек в своих лекциях сокрушался: «Вопрос состоит в том, можно ли показать, что минимум величины U по координатам частиц r_1, r_2, ..., r_N соответствует их расположению в узлах какой-либо правильной решетки, что, как мы знаем, осуществляется в действительности. Этот вопрос звучит довольно скромно, но до настоящего времени мы не располагаем математическими методами, которые позволили бы его решить. Я говорю об этом только для того, чтобы пояснить, в какую область новых затруднений мы здесь вступаем. Если мы даже не знаем, почему существуют твердые тела, то, как мы сможем понять, почему происходит плавление?» [161, с. 298].

Но уважаемый профессор немного ошибался, вопрос о существовании твердых тел при любой температуре может быть решен, но другими методами, не статистическими. Более непонятен факт существования жидкой фазы в

определенных пределах температур. Этот факт хорошо известен, тем не менее, как правило, обходится молчанием.

Дело в том, что в твердом и газообразном состоянии любое вещество может находиться при любой температуре, а вот в жидком состоянии любое вещество может находиться только при температуре выше тройной точки и ниже критической. Ниже тройной точки вещество не плавится, а возгоняется, т.е. испаряется. Выше критической точки, также не плавится, а переходит в состояние флюида[60], особое фазовое состояние, при котором вещество имеет плотность жидкости, но при этом свойства газа. В частности, вещество в состоянии флюида не имеет поверхности раздела фаз, а занимает весь объем, как это присуще газам. И только в диапазоне температур между тройной точкой и критической появляется переход между от твердого состояния к жидкому состоянию, и переход от жидкости к газообразной фазе. Этот факт, также никак не может быть объяснен по критерию Линдеманна. Т.е, проблема не в том, «почему кристаллы плавятся?», а в том «почему кристаллы плавятся только в ограниченном диапазоне температур, а при остальных температурах сразу переходят в газ, минуя жидкую фазу?»

Третий факт, противоречащий критерию Линдеманна – это существование аномальных веществ, например воды, олова и др. Аномальность состоит в том, что плотность жидкой фазы при температуре плавления выше, чем плотность твердой фаза. Т.е., расстояния между соседями уменьшается, а взаимодействие падает.

И последнее, что мы отметим, что вода и некоторые другие вещества в некоторой области имеют отрицательный наклон линии плавления, т.е. при увеличении давления температура плавления не возрастает, как у большинства веществ, а уменьшается. Так для воды, при нормальном давлении $t_{пл} = 0$ °С, а при давлении 209 МПа, $t_{пл} = -22$ °С [98]. Т.е., опять при уменьшении расстояния между соседними атомами, силы атомарных связей уменьшаются.

«Кинематика кристаллической решетки при переходе в жидкое состояние до сих пор представляет собой белое пятно, как в термодинамическом, так и в структурно-физическом аспектах. Фактически в основе большинства моделей плавления, построенных на описании парного взаимодействия с определяющей ролью отталкивающей части потенциала и наложением условий перехода от порядка к «жидкоподобному» или «газоплотному» беспорядку, рассчитываемых методами Монте-Карло и молекулярной динамики, лежит простое предположение Линдемана о том, что переход из твердого в жидкое состояние наступает тогда, когда соседние атомы начинают соударяться друг с другом» [42]. С физической точки зрения считается, что переход от кристаллов к жидкости состоит в том, что кинетическая энергия атомов превышает предел энергии связи атомов в кристалле. Но остается много вопросов, на которые простая теория Линдеманна ответить не может.

[60] В российской научной и учебной литературе чаще применяется термин «сверхкритическая жидкость» (Прим. Авт.).

2.1 Два вида водородной связи

В современной учебной и научной литературе пишется, что многие свойства воды объясняются «водородными связями». В учебнике по химии написано следующее: «При плавлении льда рвется около 15 % всех водородных связей, при нагревании воды до 40 °С рвется около половины водородных связей. В парах воды водородных связей практически нет» [173].

Написанное вызывает сомнения. Так при плавлении воды плотность повышается на 8 %, при нагреве до 4 °С плотность повышается еще на 2 %, при дальнейшем нагреве плотность не повышается, а снижается. Но, если верить написанному в цитате, то при плавлении разрушается всего 15 %, что приводит к увеличению плотности, а разрушение оставшихся 85 % водородных связей, к увеличению плотности не приводят.

Сомнительно. Скорее стоит верить, тому, что большинство связей, определяющих кристаллическое строение льда, разрушаются до 4 °С, и даже если некоторое количество кристаллических связей остается, то их содержание настолько мизерно, что никакого влияния на плотность воды они не оказывают.

Сравнивая же свойства льда и воды, вполне можно сделать вывод, что в них молекулы воды связаны разными связями.

Во-первых, нужно отметить разницу в строении вещества. Лед – это кристаллическое вещество. В нем молекулы воды связаны в кристаллы определенной формы. Как и положено в кристаллах, направление связей между молекулами не хаотичное, а строго определенное. В воде направление связей хаотичное. Кристаллы льда образуют рыхлую гексагональную решетку (рис.2.1).

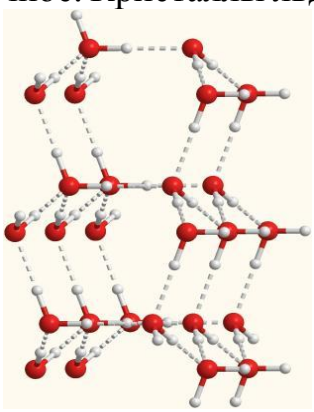


Рис. 2.1 – Строение кристаллов льда [121]

Промежутки между молекулами в кристаллах льда больше, чем размеры молекулы воды, именно поэтому при разрушении кристаллов при плавлении вода уплотняется. Другими словами, в жидкой воде молекулы не выстраиваются в ажурные кристаллы, а упаковываются хаотично. Причем связи между молекулами в воде не имеют строгой пространственной ориентации и связаны с ближайшими соседями под любыми углами.

Второе, в кристаллах льда каждая молекула связана с четырьмя молекулами-соседями. Это называется координационное число, для льда оно равно четырем. В воде, понятие координационного числа теряет смысл, т.к. соседних молекул может быть разное количество (связи хаотичные).

В-третьих, при механическом разрушении связей лед и вода ведут себя по-разному.

Если механически разорвать кусок льда, то будет реально чувствоваться сопротивление разрыву (механическая прочность на разрыв) и затем соединить их вместе, то в месте соединения будет четко выделяться линия разрыва. Причем простое соединение двух кусков льда не приведет к их объединению, это будут оставаться два куска льда, хотя и приложенных друг к другу. При разделении воды, никакого механического сопротивления разрыву не наблюдается. А при соединении двух объемов воды, не наблюдается никакой линии раздела. То же самое наблюдается при одноосевом сжатии, лед сопротивляется сжатию, вода же просто растекается по остальным осям, не оказывая практического сопротивления. Это свойство называется текучестью.

Свойства воды объясняются тем, что связи в воде легко разрушаются и легко восстанавливаются. Молекулы воды легко соединяются друг с другом. Молекулы в кристаллах льда, наоборот, с трудом разрываются и не восстанавливаются после разрыва.

Указанные свойства для удобства объединены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Сравнительные свойства льда и воды

Свойство	Лед	Вода
Направление связей молекул в пространстве	120 °C	хаотичное
Механическое сопротивление одноосевому разрыву/сжатию	Имеется	Отсутствует
Координационное число	4	~ 8 (?)
Восстановление связей после разрыва	Нет	Да

Объяснить такое различие только изменением температуры невозможно. Приведенные сравнения явно говорят о принципиальных различиях в типе связи. Тем не менее, в современной литературе оба типа связи называются водородными, в силу того, что связь устанавливается между атомами водорода и кислорода.

Отсутствие этимологии названий приводит к путанице, т.к. выше показано, что в кристаллах и в жидкостях «водородные связи» имеют разные свойства. Тогда необходимо говорить о двух типах водородных связей. Признать, что существуют «кристаллические» водородные связи и «жидкостные» водородные связи.

2.2 Другие типы связей

Аналогичные свойства присущи не только переходу кристалл-жидкость для воды, но и при плавлении других веществ (таблица 2.2 и 2.3).

Таблица 2.2 – Изменение объема и энтропии при плавлении [152, с. 3]

Элемент	Кристаллическая структура	$\frac{\Delta V}{V}$
Литий	Объемноцентрированная кубическая	0,0165
Натрий	То же	0,025
Калий	» »	0,0255
Рубидий	» »	0,025
Цезий	» »	0,026
Алюминий	Гранецентрированная кубическая	0,06
Медь	То же	0,0415
Серебро	» »	0,038
Золото	» »	0,051
Свинец	» »	0,035
Магний	Гексагональная плотноупакованная	0,041
Цинк	То же	0,042
Кадмий	» »	0,04
Индий	Тетрагональная гранецентрированная	0,02
Олово	Тетрагональная объемноцентрированная	0,028
Сурьма	Ромбоэдрическая	- 0,0095
Висмут	» »	- 0,0335
Германий	Кубическая алмазная	- 0,05
Галлий	Ромбическая	- 0,032
Аргон	Гранецентрированная кубическая	-0,144
Криптон	То же	0,151
Ксенон	» »	0,151

Таблица 2.3 – Структурная характеристика некоторых твердых тел и их расплавов [152, с. 4]

Элемент	Твердое состояние			Жидкое состояние		
	Темпера-тура, °К	Коорди-национ-ное число	межатомное расстояние, Å	температура, К	среднее коорди-национ-ное число	межатомное расстояние, Å
Литий		8	3,03	453,7	9,5	3,15
Натрий		8	3,72	373	9,0	3,82
Калий		8	4,50	338	9,0	4,64
Рубидий	100*	8	4,87	313	9,5	4,97
Цезий	100	8	5,24	303	9,0	5,31
Алюминий		12	2,86	973	10,6	2,96
Медь		12	2,55	1373	11,5	2,56
Серебро		12	2,88	1323	11,0	2,86
Золото		12	2,88	1350	11,0	2,85
Свинец		12	3,49	623	11,7	3,38
Магний		6+6	3,19+3,20	933	10,0	3,35
Цинк		6+6	2,66-2,90	733	10,8	2,94
Кадмий		6+6	2,97+3,29	623	8,3	3,06
Индий		4 - 8	3,24 - 3,37	433	8.5	3,30
Олово		4 – 2 + 4	3,02 + 3,17-3,76	505	8.2	3,26
Сурьма		3 + 3	2,87 + 3,37	938	6,1	3,12
Висмут		3+3	3,10+3,47	558	7,6	3,35
Германий		4	2,44	1273	8,0	2,7
Галлий		14, 2+2–2	2,44 + 2,714 + 2,744 + 2,80	293	11,0	2,77
Аргон	40	12	3,83	86,3	8,2	3,9
Криптон	20,5	12	3,95	117	8,5	4,02
Ксенон	88	12	4,40		~ 8,3	4,43
* Температура в этой графе указывается только в том случае, если она сильно отличается от комнатной.						

Также наблюдается изменение плотности, межатомного расстояния и координационного числа. Причем плотность для разных веществ может увеличиваться при переходе в жидкое состояние и уменьшаться.

«При совместном рассмотрении табл. I и II устанавливаются интересные корреляции между структурой жидкости, возникающей в результате плавления, и изменениями термодинамических свойств. При плавлении веществ с плотноупакованными структурами координационное число в жидкости приобретает меньшее значение, чем в кристалле, а межатомные расстояния существенно не меняются. Объемный скачок при этом достигает 4-15 % и в значительной степени определяется координационным числом в жидкости. При плавлении веществ с относительно рыхлыми структурами проявляется вполне четкая тенденция к увеличению координационного числа и к уменьшению объемного изменения. В случае же значительного увеличения координационных чисел, что естественно возможно только для первоначально весьма рыхлых структур, объемный скачок может изменять знак. При этом в соответствии с правилами шаровых упаковок увеличиваются также и межатомные расстояния» [152, с. 3].

Т.е. при плавлении кристаллических веществ наблюдается не просто переход из твердой в жидкую фазу, а коренная перестройка связей между молекулами в твердой и жидкой фазах.

Это приводит к мыслям о несовершенстве кинетической теории тепла. Т.к., простое изменение температуры в виде кинетической энергии движения молекул никак не может объяснить перестройку типа связи между молекулами.

Ясно, что здесь должна идти речь о перестройке строения атомов, точнее электронных орбит в атомах. Только строение электронных орбит атомов может объяснить либо пространственную направленность связей между атомами, либо связи без определенного пространственного направления. Т.е., фазовый переход первого рода или плавление связано с перестройкой внутреннего строения атомов, электронных орбит.

Ясно, что кинетическая теория теплоты не может объяснить перестройку электронных орбит, но также не может объяснить и связь между кинетической энергией внешнего движения атома и перестройкой внутреннего строения того же атома.

Молекулярно-фотонная теория (МФТ), предлагаемая авторами в предыдущих статьях [87, 88, 94, 96, 97, 163], также не может объяснить различия в связях, но она может объяснить связь между количеством теплоты в веществе и строением атомов. Причем объяснение элементарное.

Согласно МФТ теплота, по крайней мере, ее часть, содержится в фотонах, и передается между атомами в виде фотонов, которые атомы поглощают и излучают. Из теории атомной физики известен тот факт, что поглощение фотонов атомами имеет резонансные свойства, а именно атомы активно поглощают фотоны некоторых частот, причем не просто поглощают, а перестраиваются. Поглощая фотон определенной частоты, электрон переходит на другую орбиту, т.е. при поглощении фотонов на резонансных частотах происходит внутренняя перестройка атома.

Таким образом, МФТ устанавливает гносеологическую связь молекулярного строения вещества и теорией теплоты. Что отсутствует в кинетической теории тепла.

Более того, основным недостатком кинетической теории теплоты является даже не сам процесс плавления кристаллических тел, а строго определенная температура плавления. В самом деле, трудно объяснить, как связано небольшое увеличение кинетической энергии молекул и кардинальные изменения свойств. Но именно так и происходит при плавлении кристаллических тел. Самые минимальные изменения температуры около температуры плавления приводит к переходу от кристаллов к жидкости. Объяснить, почему вдали от температуры плавления никакие изменения температуры не приводят к кардинальному изменению свойств, а в точке плавления самые минимальные изменения кинетической энергии молекул (температуры) приводят к кардинальным переменам свойств, если не невозможно, то, по крайней мере, очень сложно.

МФТ, предлагаемая авторами, объясняет подобные различия легко. Именно резонансными свойствами атомов.

В самом деле, если основная часть тепла в веществе содержится в виде фотонов, то именно от атомов зависит, какие фотоны в веществе будут просто переизлучаться между атомами, а какие будут поглощены и пойдут на перестройку внутреннего строения атома, которая и приводит к изменению свойств вещества, в том числе и изменению фазы, переходу от кристаллического к жидкому состояниям.

2.3 Два типа фазовых переходов первого рода

Выше мы разбирали процесс плавления кристаллических веществ и пришли к выводу, что при плавлении происходит коренная перестройка связей между молекулами. Это относится только к кристаллическим телам. Но кроме кристаллических тел существуют еще и аморфные вещества. В них процесс плавления протекает более мягко, у аморфных тел нет четко обозначенной температуры плавления, у них процесс плавления протекает постепенно, в некотором интервале температур. Для аморфных тел вполне применимы кинетическая и фотонная теории теплоты. Т.к., нет резких переходов от твердого состояния к жидкому. Просто увеличивается по мере нагрева подвижность молекул, что явно указывает отсутствие перестроения молекул. Молекулы не перестраиваются, а всего лишь получают большую подвижность.

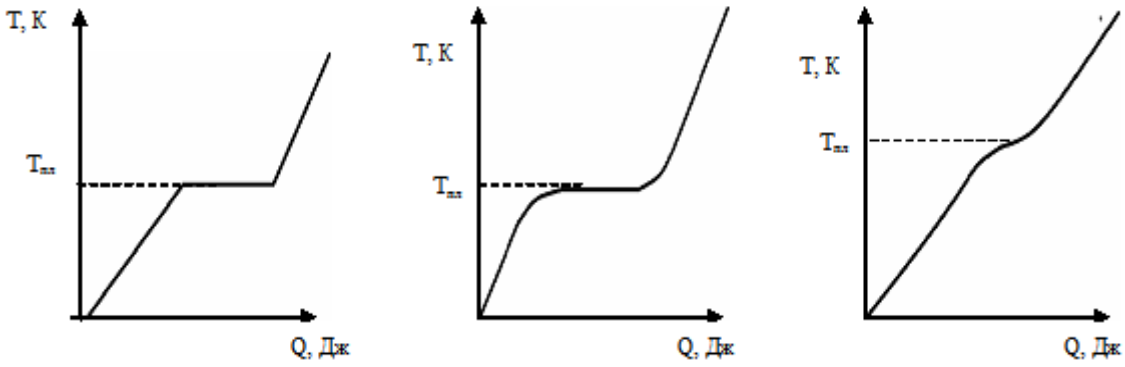
Т.о. стоит различать фазовые переходы от твердого к жидкому состоянию для кристаллических тел и аморфных. Именно поэтому аморфные вещества часто называют застывшими жидкостями с высокой вязкостью. Фактически жидкое состояние от твердого, для аморфных веществ отличается только вязкостью. Так смолы, битумы и т.д. обладают свойством текучести даже в твердом состоянии, но именно высокая вязкость не позволяет течь аморфным веществам со с скоростью, присущей жидкостям. «Аморфные тела можно

рассматривать как сильно охлажденные жидкости с очень высоким коэффициентом вязкости. У них наблюдаются слабовыраженные свойства текучести. Например, куски воска или битума, находящиеся в воронке, со временем принимают ее форму. Поэтому, строго говоря, твердыми следует называть только кристаллические тела» [181, с. 21]. Но если относить аморфные тела к «жидкостям», то опять же получается нонсенс. Аморфные тела, тот же воск или твердый битум, обладают свойствами текучести только при очень медленных воздействиях нагрузок, а при быстрых они колются как и любые кристаллические вещества.

Во-вторых, при расколе и последующем сложении, два куска битума не склеиваются как жидкие, а остается четкая поверхность раздела, как это присуще твердым (кристаллическим) телам. К тому же при медленных нагрузках и кристаллические тела тоже проявляют свойства текучести, хотя и в меньшей степени, чем аморфные. Особенно такие свойства текучести проявляют такие поликристаллические тела как лед, металлы и др. Поликристаллические тела занимают промежуточное положение между аморфными телами и кристаллами, по текучести при медленной деформации.

2.4 Где скрывается «скрытая теплота плавления»

Разбирая выше фазовые переходы первого рода (плавление) кристаллических и аморфных тел, мы не упомянули еще об одном важном различии кристаллических и аморфных тел. Это различие выражается в существовании «скрытой теплоты плавления». Кристаллы имеют четко обозначенную скрытую теплоту плавления, аморфные тела практически ее не имеют, поликристаллические тела занимают промежуточное положение. Эти различия хорошо видны на графиках плавления различных веществ при непрерывном подводе тепла (рис. 2)



а) кристаллов б) поликристаллов в) аморфных тел

Рис. 2.2 – Кривые плавления веществ

На рис. 2.2 хорошо видны различия в поведении тел при плавлении. Кристаллы плавятся строго при определенной температуре, причем плавление начинается и заканчивается при строго определенной температуре. Поликристаллы при определенной температуре плавятся «в основном», но при этом наблюдаются фазы «предплавления» и «постплавления» (рис. 2,б).

Т.е. поликристаллическое тело начинает плавиться при температуре ниже $T_{пл}$, при этом плавятся области между кристаллами и мелкие кристаллы, затем наступает процесс основного плавления, во время которого плавится основная масса кристаллов, и в последнюю очередь, проходит процесс постплавления, во время которого заканчивается переход от кристаллического состояния к хаотичному жидкому состоянию. В частности у воды, которая плавится при температуре 0 °С[61], процесс постплавления продолжается вплоть до температуры 3,8 °С. Известно, что жидкая вода в момент плавления при 0 °С имеет плотность выше, чем плотность льда, но в период постплавления плотность воды повышается. Только при температуре окончания постплавления воды (3,8 °С) вода имеет максимальную плотность. Далее плотность воды с ростом температуры понижается, в соответствии с естественным поведением плотности всех веществ при повышении температуры.

Аморфные тела вовсе не имеют явно выраженной температуры плавления (рис. 2.1,в), имеется только интервал температур, при котором происходит переход от твердого к жидкому состоянию.

2.5 Краткий обзор теоретической ситуации

Рассмотрим, каким образом обсуждаемые проблемы решаются в современной науке.

В настоящее время все существующие теории основываются на статистическом подходе. Различают два направления теорий фазовых переходов. Это расчеты, основанные на эффективном (среднем по времени) силовом поле, образованном остальными электронами и ядрами атомов, т.н. метод самосогласованного поля[62]. Недостатком подобного подхода является то, что за рамками метода самосогласованного поля остаются флуктуационная часть взаимодействия, связанная с отличием мгновенного распределения частиц от среднего.

В некоторых случаях именно флуктуации играют решающую роль. Поэтому в последние годы, флуктуационные теории получили преобладающее значение. Но у обоих направлений есть одно общее качество, в обоих случаях основным параметром, которое считается ответственным за взаимодействие между молекулами вещества, считается поле, образованное окружающими

[61] В действительности температура плавления льда 0,01 °С, но обычно температура плавления льда принимается за 0 °С (Прим. Авт.).

[62] Метод самосогласованного поля — «Идея этого метода заключается в том, что каждый электрон в атоме рассматривается как движущийся в самом согласованном поле, создаваемом ядром вместе со всеми остальными электронами» [112, с. 308].

молекулами. Именно потому оба направления объединяются общим свойством, а именно они относятся к статистическим методам.

«Принято считать, что статистическая механика способна описать все особенности фазовой диаграммы любой системы частиц, если известны силы, действующие между частицами» [152, с. 2].

Основной недостаток статистических методов в том, что в них априори отсутствуют переходы между состояниями, а все характеристики определяются для одного единственного состояния. Все отличия описываются либо в рамках небольших отклонений от стационарного состояния, в виде небольших возмущений (в методах самосогласованного поля), либо в виде флуктуаций в методах флуктуационных теорий. Тем самым исключаются факты переходов из одного состояния в другое. Во-первых, потому, что «соотношение Линдемана является следствием автомодельности классической статистической суммы системы частиц с потенциалом взаимодействия вида $F(r) \sim 1/r^n$ и не может рассматриваться как универсальный критерий плавления» [152, 35].

Во-вторых, «Как известно, из теории Ландау[63] следует невозможность существования линии фазовых переходов второго рода для перехода кристалл — жидкость. Отметим, что это заключение получено при рассмотрении в качестве параметра порядка одночастичной функции распределения, которая в случае жидкости или газа есть величина, пропорциональная макроскопической плотности, а в случае кристалла является периодической функцией с максимумами в узлах решетки» [152, с. 2]. В принципе, согласно методу самосогласованного поля, не предполагается никаких изменений кристаллического строения в процессе перехода, которое может быть описано в рамках этого метода.

Поэтому построения теории фазовых переходов первого рода[64] на основе статистических методов невозможно. «На самом деле общий подход в проблеме фазовых переходов, основанный только на принципах статистической механики, никогда не был реализован сколько-нибудь последовательным и строгим образом в связи с трудностями учета всех взаимодействий в любой реалистической системе частиц. Современный путь в теории фазовых переходов состоит в разработке и исследовании правдоподобных моделей с последующим сравнением результатов с экспериментальными данными» [152, с. 2].

«При фазовом переходе первого рода (и, в частности, в случае плавления) простого соотношения между потенциальной энергией и температурой перехода не существует, точка перехода определяется равенством термодинамических потенциалов. Тем не менее, нет сомнений в том, что плавление как универсальное физическое явление вызывается столь же универсальными свойствами межчастичного взаимодействия. Однако характер этого

[63] Самосогласованного поля (Прим. Авт.).
[64] Переход первого рода – фазовый переход, при котором скачком меняются термодинамические характеристики. К фазовым переходам I рода относятся плавление, испарение и т.д. Отличительной особенностью фазовых переходов I рода является наличие теплоты перехода, теплота плавления, теплота испарения и т.д. [77].

взаимодействия a priori не ясен» [42, с. 3]. Приведем еще цитату: «Однако, как известно, теории плавления не существует, причем одна из основных причин, препятствующих ее созданию, состоит в невозможности адекватного описания конфигурационного пространства системы с высокой плотностью в рамках решеточных моделей с крупной сеткой» [42, с. 36].

«В этой связи возникает естественная мысль, что для плавления существен не конкретный закон межчастичного взаимодействия, определяющий вид «характерной» энергии, а особое свойство потенциальной энергии, а именно, ее чувствительность к закону расположения частиц в пространстве. Это заключение непосредственным образом вытекает из факта исчезновения дальнего порядка при переходе кристалл — жидкость. Таким образом, представляется разумным рассматривать переход кристалл — жидкость как переход порядок — беспорядок. Эта концепция не является новой (напомним теорию Ленард-Джонса и Девоншира 8), но ее применение в рамках решеточных моделей не является плодотворным»[65] [42, с. 5].

Основную проблему современных теорий фазовых переходов можно сформулировать следующим образом: все современные теории лишены адекватных объяснений причин перехода от кристаллического упорядоченного строения к хаотичному жидкому.

«С физической точки зрения a priori считается, что плавление как универсальное явление перехода вещества из одного конденсированного состояния в другое вызывается столь же универсальными свойствами межчастичного взаимодействия. Однако характер этого взаимодействия до сих пор остается неясным: ни один из потенциалов взаимодействия, рассчитываемых из первых принципов или выводимых полуэмпирически, не несет в себе информации о таком переходе, т.е. не содержит «фактора плавления»» [42].

В связи с тем, что в пределах статистических теорий невозможно рассматривать факт перехода от одного состояния кристаллической структуры к другому, то имеются попытки обойти эту принципиальную трудность. «В связи с этим предполагается, что для плавления существенен не конкретный закон межчастичного взаимодействия, определяющий вид «характерной» энергии, а особое свойство потенциальной энергии — ее чувствительность к закону расположения частиц в пространстве, что непосредственным образом вытекает из факта исчезновения дальнего порядка при переходе кристалл → жидкость» [152].

Как итог получается невозможность построить теорию фазовых переходов первого рода. «Трудности решения проблемы «фактора плавления» связаны с тем, что в теории не существует даже приблизительного вида потенциала взаимодействия для жидкого состояния, который при понижении кинетической энергии (температуры) закономерно переходил бы в потенциал взаимодействия кристаллической решетки и наоборот, так как вообще не существует идеологии

[65] Заметим, что в модели «сжимаемой» решетки удается избежать основной трудности теории Леннард-Джонса и Девоншира — возникновения критической точки на кривой равновесия [132, с. 5].

физической природы плавления, основанной на закономерностях поведения потенциала межатомных взаимодействий в точке превращения» [152].

В связи с тем, что на основе существующих методик не может быть построена теория фазовых переходов первого рода, в современной научной и учебной литературе рассматриваются фазовые переходы исключительно второго рода, причем только те, которые происходят без изменения кристаллической решетки, а именно переход от ферромагнетиков к парамагнетикам и т.д. [59, 113, 114, 132], фазовые переходы I рода рассматриваются исключительно либо феноменологически, ограничиваясь описанием процесса плавления-кристаллизации [41, 77], либо термодинамически, основываясь на решении термодинамических уравнений (энтропии, энтальпии и т.д.) в процессе перехода от твердого состояния в жидкое [56, 136]. В любом случае полностью отсутствует описание причин процесса на микроскопическом уровне.

2.6 Предлагаемые механизмы фазовых переходов

Прежде чем выдвигать основные гипотезы о причинах и влияющих факторах в процессе фазовых переходов остановимся на различиях разных фазовых переходов. В частности, фазовые переходы бывают без перехода фазовых состояний, к таким переходам относятся перестройка кристаллической решетки вещества: переход белого олова в серое, переход красного фосфора в белый фосфор и др. Как уже было сказано выше, подобные переходы прекрасно объясняет молекулярно-фотонная теория. Основную роль в подобных переходах играет совпадение энергии тепловых фотонов, перемещающихся между молекулами твердого тела с резонансной энергией перестройки молекулярных орбиталей электронов. Как только частота тепловых фотонов совпадает с резонансной частотой перехода электронов на другие орбиты и происходит перестройка молекулярных (атомных) орбиталей, а вещество перестраивает кристаллическую структуру.

Совсем другой случай демонстрирует фазовые переходы первого рода, а именно плавление вещества. Здесь основную роль играют те же тепловые фотоны, но уже не в виде резонансных совпадений с частотами молекулярных орбиталей, а в виде подавления межмолекулярных взаимодействий.

В самом деле, невозможно объяснить простой перестройкой молекулярных орбиталей того факта, что при плавлении вещества расстояния между молекулами или атомами остается прежним, как и в твердом веществе (вода, аргон, ксенон, криптон), а в некоторых случаях (серебро, золото, свинец) даже меньше чем в твердом веществе (см. таблицу 2.3). Объяснить такое аномальное поведение в рамках существующих теорий межмолекулярных взаимодействий, согласно которым взаимодействие происходит по законам обратных расстояний $F(r) \sim \frac{1}{r^n}$, практически невозможно.

Совершенно естественно, чем ближе располагаются молекулы, тем сильнее между ними связи. Т.е., при ослаблении связей между молекулами должна снижаться плотность вещества, причем, при переходе от прочных упорядоченных связей в твердом веществе, к хаотичной и слабосвязанной структуре жидкости. Но, например, для воды этот закон нарушается, плотность жидкой воды выше, чем плотность твердого льда. Причем, межмолекулярное расстояние и воде и во льду одинаковое, повышение плотности в жидкости объясняется тем, что лед образует рыхлую кристаллическую решетку, а вода плотную, но хаотичную субстанцию. Такое поведение называется аномальным плавлением, которое никак невозможно объяснить простым увеличением кинетической энергии молекул при повышении температуры.

В тоже время МФТ, предлагаемая авторами, в состоянии объяснить эти и подобные феномены. Согласно теории авторов при плавлении основную роль играет так называемое «фотонное поле», образованное тепловыми фотонами в межмолекулярном пространстве, которое ослабляет потенциальное поле взаимодействия молекул, и благодаря ослабляющему действию «фотонного поля» молекулы становятся более свободными при тех же расстояниях между ними. Именно из-за ослабляющего действия фотонов, молекулы получают большую свободу и могут свободно перемещаться относительно друг друга, как это свойственно жидкостям.

Различия при плавлении кристаллических и аморфных тел объясняются тем, что при плавлении кристаллов, разрушается упорядоченная кристаллическая структура, а при плавлении аморфных не имеющих упорядоченной структуры, сохраняется хаотическая структура, но молекулы получают свободу передвижения.

Тем не менее, разделять эти два механизма, ослабление взаимодействия молекул и перестройка молекулярных (атомных) орбиталей нельзя. Дело в том, что при перестройке кристаллической структуры в пределах твердой фазы невозможно без ослабляющего действия фотонов, в противном случае потенциальная энергия взаимодействия молекул не позволит провести перестройку кристаллической решетки. Эти эффекты «замороженной» кристаллической решетки используются при процессах закалки, когда при резком охлаждении сохраняется термодинамически неравновесная кристаллическая структура. Особенно часто эти процессы используют при закалке металлов и сплавов.

В тоже время перестройка молекулярных орбиталей происходит и при плавлении, так например, в состоянии твердого льда углы водородной связи составляют 120°, а в жидком состоянии в молекуле воды атомы водорода располагаются под углом $104{,}45^{o}$. Тоже самое происходит и при плавлении металлов. Это легко видеть по изменению координационного числа в кристаллах и жидкости (см. таблицы 2.1 и 2.3).

Этот эффект иногда называется «переходом от твердого к газообразному состоянию молекул и атомов», или «изменение валентности металлов при

переходе от газообразного состояния к твердому» [53, с. 293]. Другими словами, основным фактором при перестройке кристаллической решетки без перехода в жидкое состояние является перестройка молекулярных (атомных) орбиталей, но происходит она только при соответствующих условиях ослабления потенциальных взаимодействий между молекулами (атомами), а ослабление происходит по причине присутствия «фотонного поля» необходимой «напряженности», которое обеспечивается только при соответствующих температурах. Т.к. при резком охлаждении фотонное поле резко спадает, то сохраняется термодинамически неустойчивая кристаллическая «закаленная» структура.

Мы можем констатировать, что при фазовых переходах сосуществуют и взаимодействуют два механизма: ослабление потенциальной энергии взаимодействия молекул (атомов) и резонансная перестройка молекулярных (атомных) орбиталей электронов. Различия при разных фазовых переходах не в механизмах, а в приоритетах различных механизмов. При плавлении основным является ослабление связей между молекулами и вторичным перестройка молекулярных (атомных) электронных орбиталей. В случае перестройки кристаллической решетки в твердых телах без плавления, наоборот, решающим является перестройка молекулярных (атомных) электронных орбиталей, а ослабление потенциального взаимодействия молекул (атомов) играет второстепенную роль обеспечения возможности такой перестройки.

2.7 Выводы

1. Существующие теории фазовых переходов не могут объяснить механизм фазовых переходов первого и второго рода, если эти переходы связаны с перестройкой кристаллической решетки, либо с переходом от упорядоченной кристаллической структуры к хаотичному строению жидкости (плавление).
2. Также существующие теории не могут объяснить различия процессов плавления кристаллов и аморфных тел, наличие скрытой теплоты плавления, изменение валентности при переходе от твердого к жидкому состоянию и т.д.
3. Все перечисленные особенности фазовых переходов легко объясняются в рамках молекулярно-фотонной теории, предлагаемой авторами.
4. При фазовых переходах, согласно предлагаемой теории, имеют место два механизма:

– ослабление межмолекулярных (межатомных) связей за счет присутствия «фотонного поля», образованного тепловыми фотонами, которыми обмениваются молекулы (атомы) твердого вещества или жидкости;

– резонансным поглощением тепловых фотонов молекулами (атомами) при совпадении частот тепловых фотонов и стабильных уровней электронных орбиталей молекул (атомов).

5. При фазовых переходах связанных с перестройкой кристаллической решетки без плавления основную роль играет резонансное поглощение фотонов.

Ослабление межмолекулярного взаимодействия играет подчиненную роль обеспечения возможности перестройки орбиталей.

6. Процессы закалки, сохранение метастабильной кристаллической структуры при температурах ниже термодинамически равновесной, объясняются именно отсутствием «фотонного поля», способного создать условия для перехода в равновесную кристаллическую структуру. Именно поэтому закалку проводят путем резкого охлаждения, а отпуск путем медленного охлаждения, чтобы переход в термодинамически стабильную кристаллическую структуру успевал проходить при оптимальных условиях.

7. При плавлении роли механизмов меняются на обратные. На первый план выходит механизм ослабления потенциального поля взаимодействия молекул (атомов) «фотонным полем». Именно ослабление связей «фотонным полем» и определяет свободное перемещение молекул (атомов) в жидкости. Причем, эта свобода может быть обеспечена при расстояниях между молекулами (атомами) не только при расстояниях, равных расстояниям между молекулами (атомами) в кристаллах, но даже при расстояниях меньше чем в кристаллах, для «аномальных» веществ, лед-вода, золото, серебро, свинец (см. таблицу 3).

8. Различия в процессах плавления кристаллов и аморфных тел состоит в том, что разрушение кристаллов происходит при одной и той же температуре, т.к. энергия связи в кристаллах одна для всех молекул (атомов), и, пока не будут разрушены все кристаллы, вся теплота идет на разрушение связей в кристаллах и перестройку молекулярных орбиталей, в аморфных веществах нет строгого расположения молекул, поэтому энергия связей разнообразна и разрушение связей идет в интервале температур, начиная от самых слабых до самых прочных.

9. Также молекулярно-фотонная теория в состоянии объяснить такой феномен, как изменение валентности и изменение координационного числа при переходе от кристаллов к жидкости. Этот феномен объясняется ослаблением связей между молекулами (атомами) и в условиях ослабления связей молекулы (атомы) перестраивают свои электронные орбитали в то состояние, которое присуще этим молекулам (атомам) в газообразном (свободном) состоянии.

2.8 Гетерогенные фазы воды

Принято считать, что любое вещество, помимо плазмы, может находиться в одном из трех состояний: твердом, жидком и газообразном[66]. Эти состояния имеют названия «фазы вещества».

Существуют еще и другие «фазы», которые носят название «термодинамические фазы», их отличие в том, что вещество, находящееся в одной фазе, например жидкой или газообразной, состоит из двух

[66] Четвертое состояние вещества в виде плазмы, мы пропускаем, т.к. плазма – это состояние, когда атомы вещества ионизированы, и в этом состоянии проявляются совсем другие свойства, не присущие веществу, а свойства ионов и электронов (прим. авт)

аллотропических соединений, отличающихся по некоторым свойствам, и которые иногда можно разделить. Пример таких фаз можно наблюдать у кислорода, который в газообразном виде может состоять из кислорода O_2 и озона O_3. Аналогичное свойство для твердых веществ называется полиморфизмом. «В любом случае фазой называется гомогенная часть системы, отделенная от других частей видимой границей раздела фаз» [55, с. 27].

Данное определение имеет один существенный недостаток. Это определение распространяется только на гомогенные фазы, например, фаза, состоящая только из газа, или фаза, состоящая только из жидкости, и между ними должна существовать четко видимая граница раздела фаз.

Но это определение совершенно исключает из рассмотрения гетерогенные состояния термодинамической системы, не разделенные видимыми границами.

Тем самым из рассмотрения термодинамических систем исключаются истинные растворы, коллоидные растворы, аэрозоли и т.д. Дело в том, что независимо от состава, сложного или простого, термодинамическая система должна оставаться цельным объектом изучения.

2.8.1 Постановка задачи.

Термодинамические свойства коллоидного раствора нельзя изучать в два приема, сначала изучить отдельно термодинамические свойства растворителя (дисперсионной среды), затем свойства отдельно изучить растворенного вещества (дисперсной фазы) и считать, что термодинамические свойства раствора будут простой суммой свойств составляющих систему.

На самом деле свойства растворенного вещества могут очень отличаться от свойств раствора, а свойства растворителя меняются при внесении растворимого вещества. Например, температура плавления соли сильно отличается от температуры плавления раствора соли в воде, в тоже время температура замерзания соляного раствора не совпадает с температурой плавления чистой воды. Так что для изучения термодинамических свойств растворов солей надо изучать именно растворы солей, а не свойства солей и воды по отдельности. Тоже самое касается и золей (коллоидных растворов) и аэрозолей.

Обычно в литературе рассматриваются гетерогенные термодинамические гетерогенные по химическому составу. В этот класс систем входят все суспензии, золи и аэрозоли. В которых диспергирующая среда (растворитель) и дисперсная фаза представляют собой различные химические вещества, например, раствор крахмала в воде, туман – взвесь капель воды в воздухе, дым и т.д.

Существуют еще и гетерогенные термодинамические системы гомогенного состава. Например, паро-водяной туман - взвесь капель воды в водяном паре. Общим свойством приведенных примеров является отсутствие видимых границ между разными фазами (жидкой, твердой или газовой). Что

противоречит определению термодинамической фазы, приведенной в учебной и научной литературе. А значит, требует введения либо дополнения в определение, либо введение нового термина с соответствующим определением.

2.8.2 Обсуждение задачи

Примем следующие определения:

Гетерогенная термодинамическая система гетерогенного состава – это дисперсные системы: золи, суспензии, эмульсии и аэрозоли, в которых диспергирующая среда и дисперсная фаза являются химически разными веществами.

Гетерогенная термодинамическая система гомогенного состава - это дисперсные системы: золи, суспензии, эмульсии и аэрозоли, в которых диспергирующая среда и дисперсная фаза химически идентичны.

Любопытно, что тонкодисперсные гетерогенные системы, которые в последнее время называют с приставкой «нано»: наноэмульсии, наносуспензии, наноаэрозоли и т.д., обладают высокой седиментационной и агрегативной устойчивостью [126, с. 340]. В отличие от грубодисперсных эмульсий, суспензий и аэрозолей. Как правило, грубодисперсные эмульсии и аэрозоли не обладают повышенной седиментационной и агрегативной устойчивостью. Причина в том, что изменение размеров в сторону наноразмеров приводит к появлению особых свойств, присущих именно наноматериалам [126, с. 9].

«Седиментационная устойчивость – это способность сохранять неизменным во времени распределение наночастиц (нанокапель) по объему дисперсионной среды, т.е. способность противостоять действию сил тяжести, стремящихся вызвать осаждение наночастиц (нанокапель). Обычно наносуспензии, наноаэрозоли и наноэмульсии обладают весьма высокой седиментационной устойчивостью.

Нарушение агрегативной устойчивости наносуспензии приводит к потере их седиментационной устойчивости, так как наночастицы, увеличиваясь в размерах, проявляют меньшую активность в броуновском движении. Аналогично, образование агрегатов из наночастиц или нанокапель приводит к потере седиментационной устойчивости наноаэрозолей и наноэмульсий.

В процессе коагуляции наносуспензии могут подвергаться структурированию. Различают два вида образующихся структур: коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные. При этом структура называется конденсационной, если наночастицы аморфны, и кристаллизационной, если наночастицы являются кристаллическими» [126, с. 341].

Естественно, что гетерогенные термодинамические системы стоит различать не только по составу и входящим фазам, но и по степени устойчивости.

Существование гетерогенных термодинамических систем в природе намного более распространено, чем это принято признавать.

Примером такой гетерогенной системы является, например, испарения воды. Принято считать, что над поверхностью воды, нагретой выше температуры окружающего воздуха поднимается пар, видимый невооруженным глазом.

На самом деле, водяной пар совершенно прозрачный и не может быть замечен глазами. Видимость испарений придает эффект Тиндаля[67] существующий в случае прохождения света через коллоидные растворы и аэрозоли. Т.е., испарения от воды, на самом деле, не пар, а туман - гетерогенная аэрозоль. Кстати, и марево – оптическая неоднородность воздуха, видимая как восходящие потоки воздуха над любой (сухой) нагретой поверхностью той же самой природы.

Обычная ошибка состоит в том, что, говоря о влажности воздуха, обычно представляют себе, что в воздухе содержится исключительно водяной пар (газ), на самом деле в воздухе содержится водяной туман, смесь газовой (пар) и жидкой (наночастицы воды) фаз. Процентное отношение пара и капель в тумане (точка равновесия) сильно зависит от степени нагрева. При поступлении теплоты (нагрева) капли уменьшаются в размерах (испаряются), а при охлаждении агрегируются (укрупняются). Именно поэтому при понижении температуры воздуха (похолодании) выступает густой туман, сильно понижающий видимость. Густой туман фактически состоит не из нанокапель воды, а из микрокапель.

Микрокапли обладают пониженной седиментационной устойчивостью, ввиду больших размеров, и, вследствие этого легче оседают под действием гравитации, что и приводит к выпадению росы. Образование облаков происходит по тому же механизму. Облака – это сконденсированный туман в результате снижения температуры воздуха на высоте, причем кучевые облака – это «легкий туман» из микроскопических капель воды, агрегированных из нанокапель, содержащихся в воздухе.

Дальнейшая агрегация приводит к появлению дождевых туч, состоящих из «тяжелого тумана», содержащих уже крупные капли, выпадающие в виде дождя.

Но, кроме образования туманов различной степени «тяжести», туман, содержащийся в воздухе, играет еще и термостабилизирующую роль. Дело в том, что для испарения капель и превращения тумана в пар затрачивается теплота испарения, т.е. при нагреве тумана, вместо увеличения температуры теплота тратится на испарение капель. А при охлаждении наоборот.

Поэтому при повышенной влажности (вблизи водоемов) перепады температур меньше, а максимальные перепады температур имеют место в горах и в пустынях. Но надо понимать, что если бы вся влага в атмосфере содержалась бы в виде пара, то эффект термостабилизации был бы намного ниже. Т.к. любое изменение количества тепла любого газа приводит к изменению температуры, а

[67] Эффект Тиндаля — оптический эффект, рассеивание света при прохождении светового пучка через оптически неоднородную среду (Прим. Авт).

изменение количества тепла для тумана, приводит к смещению точки равновесия пар-вода и только частично к изменению температуры[68].

Марево же получается вследствие обратного процесса. А именно, над более нагретыми поверхностями воздух прогревается сильнее, нанокапли воды, содержащиеся в воздухе, уменьшаются вплоть до полного испарения (в зависимости от температуры). Изменение размера капель приводит к изменению оптической прозрачности. Т.о. получаются различные оптические свойства над нагретой поверхностью и окружающими более холодными поверхностями. Эти различия в степени прозрачности и замечаются глазом как марево.

Другой пример гетерогеной термодинамической системы гомогенного состава – это холодная вода. Точнее, вода при температурах от 0 °С до 4 °С.

Есть очень известное свойство воды: плотность жидкой воды при температуре 0 °С на 9 % выше, чем плотность льда при той же температуре[69]. Веществ с таким свойством очень мало. У большинства веществ твердая фаза тонет в жидкой.

Причина такой аномалии воды в ажурном строении кристаллов льда и неполном плавлении. Кристаллы льда имеют ажурное строение, в котором много пустот. В жидкости расположение молекул воды хаотичное, но более плотное (см. рис. 2.4).

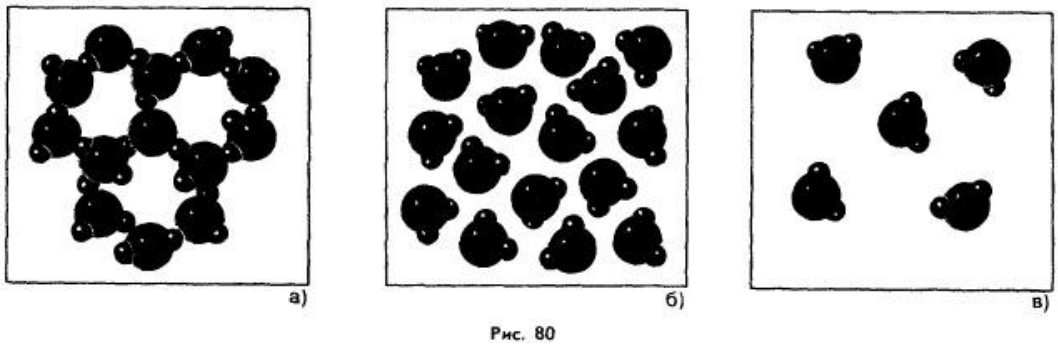


Рис. 2.4 – Расположение молекул воды в трех разных состояниях [153]

При нуле градусов Цельсия вопреки распространенному мнению разрушение кристаллов льда происходит не полностью. В воде остается некоторое количество кристаллов льда (с меньшей плотностью, чем у воды) в виде наночастиц. По мере плавления остаточных нанокристаллов льда, плотность воды повышается, самая высокая плотность наблюдается при 4 °С, когда процесс разрушения кристаллов льда прекращается [179]. И строение воды при температурах от 0 °С до 4 °С характеризуется постепенным снижением содержания наночастиц льда. Т.е., в указанном интервале температур вода

[68] Удельная теплоемкость пара - 2 кДж/кг*К; ; удельная теплоемкость воды – 4,2 кДж/кг*К; удельная теплота испарения – 2260 кДж/кг. Из сравнения этих цифр становится ясно, что при сообщении 22,6 Дж теплоты:
1 г воды нагреется на 5,38°С;
1 г сухого пара нагреется на 11,3°С;
1 г тумана, содержащего 1% капель воды - перейдет в сухой пар при неизменной температуре (прим. авт.).
[69] При 0 °С плотность льда – 916,7 кг/м^3, а плотность воды – 998, кг/м^3 [3, с. 60].

представляет собой гетерогенную термодинамическую систему гомогенного состава, или, другими словами, коллоидный раствор нанокристаллов льда в воде.

Но, кристаллические структуры в воде не разрушаются полностью при 4 ^{o}C, на самом деле, некоторое минимальное количество кристаллов остается и при более высокой температуре [70].

«Распределение расстояний между атомами кислорода при температуре около 20 ^{o}C дает три разных по интенсивности максимума, на длинах 2,8 4,5 и 6,7 Å. Первый максимум соответствует значению, примерно равному длине водородной связи. Второй, меньший по амплитуде максимум, почти соответствует длине ребра в гексагональной упаковке «замороженных» молекул льда. Третий совсем слабый максимум соответствует расстоянию до более далеких соседних молекул воды. Другие максимумы отсутствуют. Однако третий максимум настолько слаб, что сделать достоверный вывод о наличии дальнего порядка в воде невозможно» [70, с. 61]. Проще говоря, большее число молекул воды при 20 ^{o}C связаны между собой хаотичными водородными связями, меньшее сохраняют кристаллическую структуру ячейки льда (наночастицы), и практически исчезающее число молекул воды сохраняют пространственную структуру кристаллов льда в виде частиц крупных размеров. И все это при 20°C.

Причем не только в интервале температур от 0 ^{o}C до 4 ^{o}C, а во всем интервале температур существования воды наблюдаются остаточные кристаллические структуры. Различия только в процентном содержании кристаллической и жидкой фаз при разных температурах и давлениях. Именно нанокристаллические частицы, растворенные в жидкой воде, являются зародышими кристаллизации при охлаждении и при 0 ^{o}C кристаллы льда не зарождаются, а растут из нанозародышей.

Но, в реальности, ситуация еще сложнее. Геторогенность состава воды даже не двух, а трехфазная. В состав воды кроме жидкой и кристаллической (твердой) фазы входят еще и нанопузырьки водяного пара (газа), растворенные в жидкой фазе. Растворенные в воде нанопузырьки кислорода, азота и др. газов входящих в состав воздуха хорошо известны и хорошо определяются химическими методами, но теми же методами невозможно выделить нанопузырьки водяного пара, т.к. они химически не отделимы от дисперсионной фазы.

Предложение считать каждую фазу не гомогенной, а гетерогенной, кажется, противоречит современной научной парадигме. На самом деле, это только кажется.

Согласно научной и учебной литературы каждая термодинамическая система считается статистической, т.е. подчиняющейся законам математической статистики и теории вероятностей. А согласно теории статистики идеальных значений параметров не бывает, бывают только средние значения со статистическими отклонениями от среднего.

Известны законы распределения Гаусса, Максвелла, Больцмана и другие, которым подчиняются большие физические системы атомов, молекул и т.д. Причем в статистической физике такие понятия как температура, энергия системы и т.д. воспринимаются не как единое значение для всех членов системы, а только как среднее, при условии, что в системе имеются и члены, у которых это значение превосходит среднее, и члены системы, у которых это значение меньше среднего. Все как в шутливом выражении «средняя температура по больнице».

Можно показать, что если большую термодинамическую систему разбить некоторое количество «ячеек» малых термодинамических систем, для каждой из которых могут быть определены термодинамические параметры, такие как температура, внутренняя энергия и т.д., то статистическое распределение параметров ячеек будет напоминать вид, приведенный на рис. 2.5.

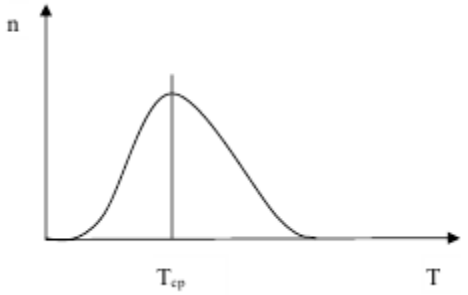


Рис. 2.5 – Примерный график распределения температурных полей в термодинамической системе

T – температура, n – количество ячеек имеющих определенную температуру

Теории, опирающиеся на статистическое распределение термодинамических параметров, называются флуктуационными, например, флуктуационная теория фазовых переходов.

О том, что в жидкой воде существуют мельчайшие пузырьки газовой фазы, говорят два факта, во-первых, исследования расстояния между молекулами воды, приведенные выше [70, с. 61], где указано, что даже при температуре 20 ^{o}C имеется слабый максимум на 6,7 Å, что превышает и расстояния водородной связи и размеры кристаллов льда. Второе соображение в пользу существования газовой фазы в жидкости – это так называемое кипение жидкости. Обычно при невысоких температурах вода испаряется с поверхности, но при приближении к температуре кипения, испарение идет по всему объему. Образующиеся макроскопические пузырьки пара поднимаются на поверхность и вода кипит. Но тщательные исследования поведения воды показывают, что вода не бывает спокойной при любых температурах. Понятие «спокойная вода» - это идеализация, наблюдаемая на макроуровне, на микроуровне в воде наблюдается постоянная и хаотичная конвекция.

«Из эксперимента и общей теории следует вывод: вода почти всегда находится в состоянии самоперемешивания… Интенсивность процесса конвекционного самоперемешивания воды зависит от температуры, давления и граничных условий, т.е. от стенок басейна» [70, с. 66].

Необходимо, также сказать об исследованиях Б.В. Дерягина и о существовании *плотной полимерной воды* или *аномальной воды*, названной Б.В. Дерягиным вода II. Результаты работ Б.В. Дерягина с сотрудниками были доложены на сессии Отделения общей физики и астрономии в 1968 г. Первоначально идеи Дерягина вызвали полемику по вопросу существования аномальной воды, и даже, казалось бы, история закончилась опровержениями открытия Дерягина в 1973 г. А в 2015 г., написано буквально следующее: «В результате удалось приблизиться к пониманию механизма, создающего плотную воду, и тем самым согласиться с наличием в воде смеси из молекулярных неоднородностей разных типов, с большей и меньшей плотностью, примерно одинакового размера (1 – 2 нм)» [70, с. 66].

«Итак, вода – это динамическая система, состоящая как из отдельных молекул, так и из их кластеров, т.е. $(H_2O)_n$, находящихся в состоянии динамического равновесия. На основе этих исследований можно утверждать, что вода имеет в своем составе, по крайней мере, два типа структур» [70, с. 59]. Кластеры $(H_2O)_n$ – ничто иное, как наночастицы плотной воды (по Дерягину, вода II). Но ошибка Б.В. Дерягина состояла в том, что он предполагал существование крупных массивов плотной воды, а они оказались наночастицами.

Т.о. вода (жидкая фаза) является сложной гетерогенной термодинамической фазой гомогенного химического состава. В состав «обычной» воды входят самые различные кластеры, отличающиеся разнообразными фазовыми состояниями. При этом различные фазы, входящие в состав «обычной» воды, находятся в состоянии динамического равновесия, и благодаря химической однородности легко переходят друг в друга.

2.8.3 Обсуждение результатов

В данной статье рассматриваются вопросы, касающиеся исключительно строения воды, но т.к. это рассмотрение основывается на основополагающих принципах статистической физики, то нет никаких оснований отрицать, что статистический разброс температур и плотностей присущ не только для рассмотрения воды, но также и распространяются на все жидкости вообще, в той или иной степени.

Определение понятия «термодинамическая фаза» необходимо расширить на гетерогенные системы и узаконить возможность существования гетерогенных фаз из дисперсионных сред различного строения: твердые, жидкие, газообразные и включающие дисперсные среды, состоящие из частиц, капель, пузырьков, твердой, жидкой или газообразных субстанций.

Причем, если диспергированная фаза представлена наночастицами, то такая гетерогенная смесь может быть очень устойчивой. Но даже для неустойчивых гетерогенных систем время расслоения фаз может быть очень большим.

Необходимость такого расширенного понятия в том, что существующее определение термина «фаза» влечет за собой смысл, что гетерогенная система сама собой разделится на гомогенные фазы. Тем не менее, это часто не происходит, растворы, гели, газопылевые или воздушно-капельные и аэрозольные облака, например, при распределении жидких противогололедных составов, зачастую проявляют завидную устойчивость и отсутствие самопроизвольного разделения на отдельные гомогенные фазы. Либо происходит настолько медленно, что на время исследований их вполне можно причислить к устойчивым. Хорошо известно, что битум текуч как жидкость, но его текучесть настолько медленная, что битумы чаще относят к твердым веществам, чем к жидкостям.

2.8.4 Выводы

1. Понятие «термодинамическая фаза» является идеализированным и должно стоять в ряду понятий «идеальный газ», «идеальная жидкость» и т.д. Реальные вещества не имеют четкого разделения между фазами в результате статистических отклонений термодинамических параметров, флуктуаций, а являются гетерогенными фазами с гомогенным составом.
2. Подобные гетерогенные термодинамические фазы могут быть устойчивыми или неустойчивыми при неизменных внешних условиях. Основной фактор, влияющий на устойчивость – это размеры диспергированной фазы. Эмульсии и суспензии, включающие грубодисперсные частицы, крайне неустойчивы, а коллоидные растворы, содержащие наночастицы – устойчивые.
3. Объяснения таких природных явлений, как плотный туман (ухудшающий видимость), облака, выпадение росы, марево, термостабилизация климата при большой влажности объясняются присутствием в воздухе не водяных паров, как это принято указывать в современной учебной и научной литературе, а присутствием в атмосфере тумана, взвеси микрокапель воды в водяном паре. Различные оптическая плотность влажного воздуха и плотного тумана, кучевые облака и дождевые тучи, и т.д. объясняются размерами и концентрацией водяных капель в водяном паре. Сильная термостабилизация влажного климата объясняются изменениями скрытой теплоты при изменении процентного состава пара и водяных капель в смеси тумана.
4. Представленная концепция может лечь в основу флуктуационной теории термодинамических фаз в рамках статистической физики.

2.9 Фазовая диаграмма воды

Начнем с рассмотрения типичной фазовой диаграммы мономолекулярных веществ. Подобная диаграмма приведена на рис. 2.6.

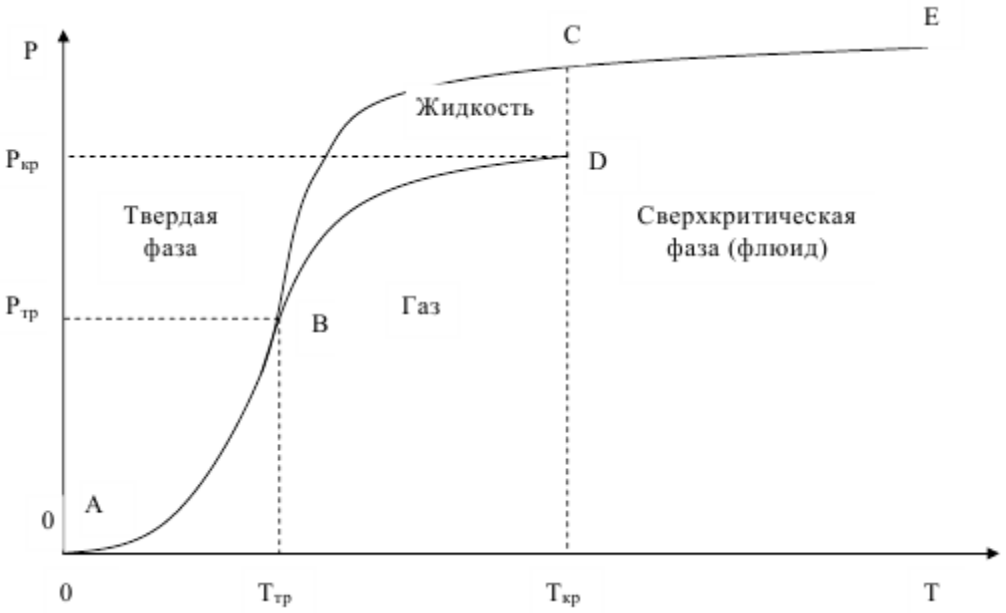


Рис. 2.6 – Типичная фазовая диаграмма P-T однокомпонентных веществ. B – тройная точка, D – критическая точка

На фазовой диаграмме видны четыре фазы вещества: твердая, жидкая, газовая и сверхкритическая. Мы выделили сверхкритическую фазу, хотя обычно в научной и учебной литературе подобного обычно не делается, потому, что в сверхкритическом состоянии вещество ведет себя необычно. Необычность состоит в том, что в области сверхкритической температуры при низких давлениях вещество ведет себя как газ, ничем не отличаясь по свойства от обычного газа при соответствующих условиях. При повышении давления плотность увеличивается постепенно и доходит до плотности соответствующей жидкости, но жидкая фаза отсутствует.

Т.е., вещество при температурах $T > T_{кр}$ имеет плотность, вязкость и др. свойства соответствующие жидкости, но при этом не осаждается в жидкую фазу, а полностью заполняет выделенный объем, как это присуще газу. В сверхкритическом состоянии вещество имеет свойства жидкости и газа одновременно. В отечественной учебной и научной литературе в этой области фазовой диаграммы воды используются названия «перегретый пар» и «сверхкритическая жидкость», в зависимости от области достигнутых температур и давления, а соответственно и плотности.

В зарубежной научной литературе чаще используется термин «флюид». На наш взгляд, такой термин больше соответствует действительности, т.к. в

сверхкритической области вещество имеет свойства и жидкости и газа, при этом, не являясь ни тем, ни другим в полном смысле терминов.

Необходимо отметить следующее, на рис. 1 приведена достаточно полная фазовая диаграмма вещества для диапазонов технически достижимых температур и давлений, обычно в учебной литературе приводится укороченные фазовые диаграммы (рис. 2). Поэтому в отличие от «обычных» диаграмм сверху при наивысших давлениях состояние вещества ограниченно линией С-Е (рис. 1), показывающий переход к твердому состоянию. Эта линия означает, что при высоких давлениях любое вещество переходит в твердое состояние независимо от температуры[70].

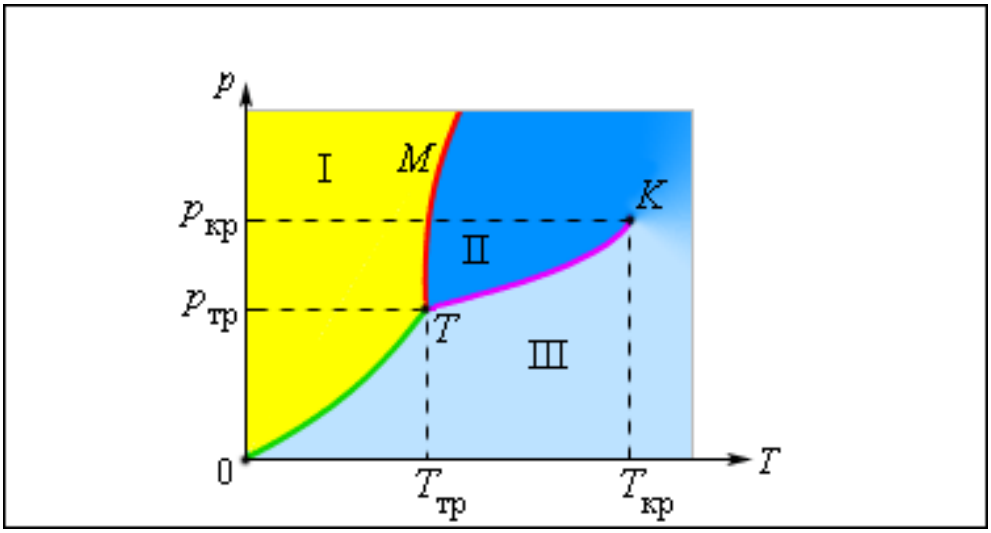


Рис. 2.7 – Типичная фазовая диаграмма вещества. К – критическая точка, Т – тройная точка. Область I – твердое тело, II – жидкость, III – газ [129]

2.9.1 Обсуждение научной проблемы

Мы привели фазовую диаграмму, чтобы подробнее обсудить некоторые «парадоксы» поведения веществ, которые с трудом могут быть объяснены, или вовсе необъяснимы с точки зрения современной молекулярной теории.

Первый парадокс мы уже озвучили, сформулируем его конкретнее.

Этот парадокс связан с понятием флюида. Сущность парадокса состоит в том, что вдоль линии сверхкритической сублимации (С-Е) плотность вещества почти не изменяется. Чуть ниже линии и чуть выше ее плотность практически одинакова. Практически при одинаковой плотности, а значит и практически одинаковых расстояниях между молекулами, в твердом состоянии молекулы сильно связаны между собой, а во флюидном состоянии эти связи на несколько порядков меньше, что и объясняет аномальное поведение флюида, а именно, что он, как газ занимает все доступное пространство.

[70] Следует отметить, что температуры на рис. 1 ограничены примерно на уровне 1000 К, т.е. когда вещество не переходит к состоянию плазмы (прим. авт).

Несмотря на то, что плотность соответствует плотности жидкости при данных условиях, но никак не газа, жидкость не образуется.

Для объяснения других парадоксов рассмотрим, что такое жидкость с точки зрения современной теории.

В настоящее время жидкость представляется как некое переходное состояние между твердым и газообразным состояниями вещества. Так для воды сила межмолекулярных связей (при атмосферном давлении) в состоянии льда составляет 109 ккал/моль, а водородные связи в жидком состоянии – 5-10 ккал/моль. В газе молекулы не связаны друг с другом[71]. Т.е., жидкость представляет собой некое переходное состояние между твердым состоянием и газом. Представляется, что в жидком состоянии молекулы получают некоторую тепловую (кинетическую) энергию, чтобы частично освободится от сильного притяжения со стороны окружающих молекул. Причем кинетическая энергия тепла достаточна, чтобы раскачать молекулы, но недостаточна, чтобы молекула получила полную свободу и перешла в газ.

В жидкости молекулы имеют частичную свободу, которая объясняет текучесть, малую вязкость (по сравнению с твердым состоянием) и др.

Исходя из этого логично предположить, что при любых условиях, прежде чем перейти от сильносвязанного состояния в твердой фазе к несвязанному состоянию в газе, любое вещество должно проходить через промежуточное жидкое состояние. Однако это не так. Есть две области, в которых эта логика нарушается. Во-первых, это уже упомянутое выше сверхкритическое состояние. Во-вторых, область ниже тройной точки (точка В на рис. 2.6).

Если давление ниже давления $P_{тр}$, то при любых температурах жидкость не образуется. При давлениях $P < P_{тр}$ молекулы сразу переходят из твердого состояния в газ, минуя переходное (жидкое) состояние. Это второй парадокс, который не объясняется в современной теории.

Третий парадокс современной теории состоит в том, что на линии перехода твердая фаза – жидкость (линия В-С на рис. 2.6) плотность вещества практически не меняется. Ситуация повторяет описанную при переходе от твердого тела к флюиду. Отличие в том, что флюид по своему поведению напоминает сильно сжатый газ, а жидкость ближе к твердому состоянию, по крайней мере, между жидкостью и газом наблюдается четкая линия раздела фаз.

В отличие от газа плотность жидкости не меняется при изменении выделенного объема. Газ занимает весь выделенный объем, при этом его плотность сильно зависит от занимаемого объема за счет изменения внутреннего давления. Жидкость всегда занимает постоянный объем, определяемый имеющимся количеством вещества. В данном случае парадокс состоит в том, что соотношение плотности твердого вещества и жидкости при конкретных параметрах P и T вдоль линии плавления практически совпадают. Плотность

[71] В действительности связаны дальнодействующими силами Ван-дер-Ваальса, но настолько слабыми, что в первом приближении, как это делается в МКТ, ими можно пренебречь (прим. авт).

воды при P = 1 атм. и T = 0^0C , равна 0,99987 кг/м^3. Плотность льда при тех же условиях равна 0,92 кг/м^3. Что всего на 8 % отличается друг от друга[72].

Наблюдается парадоксальная ситуация, молекулы вещества, находящиеся на равных расстояниях друг от друга, о чем гласит равная плотность, сильно связаны друг с другом в твердой фазе и слабо (на порядок слабее) связаны в жидком состоянии.

Ситуация полностью повторяет ситуацию с переходом от флюида к твердому состоянию, за исключением того, что во флюиде взаимодействие молекул полностью подавлено (состояние газа).

Следующий парадокс связан с областью существования жидкой фазы. На рис. 1 хорошо видно, что при давлениях выше тройной точки ($P > P_{тр}$) чем выше давление, тем шире интервал температур существования жидкой фазы. Линии B-C и B-D расходятся. Чем выше давление, тем в большем интервале температур существует жидкость.

Суммируем сказанное. Взаимодействие молекул простых веществ сильно зависит не только от температуры, но и от давления. Современные теории молекулярных связей: ковалентных, ионных, водородных и ван-дер-ваальсовых не объясняют такой зависимости. Надо отметить, что взаимодействие между молекулами зависит от двух параметров: давления и температуры. Причем зависимость от температуры хорошо описана в современной молекулярной теории, чего нельзя сказать о зависимости от давления. Особенно это видно при объяснении свойств воды.

На линии плавления B-C почти для всех веществ линия наклонена вперед, т.е. при повышении давления растет и температура плавления, это легко объясняется тем, что по мере сжатия увеличивается сила молекулярного взаимодействия, значит, необходимо приложить больше усилий для освобождения молекул. Для воды это не всегда так. В некотором интервале давлений вода ведет себя аномально (рис. 2.8).

[72] То, что жидкая вода тяжелее твердого льда, является аномалией воды, обычно жидкость легче, чем твердое вещество, но соотношение плотностей примерно такое же. Плотности вещества при температуре плавления в твердом состоянии и жидкости мало отличаются друг от друга (прим. авт.).

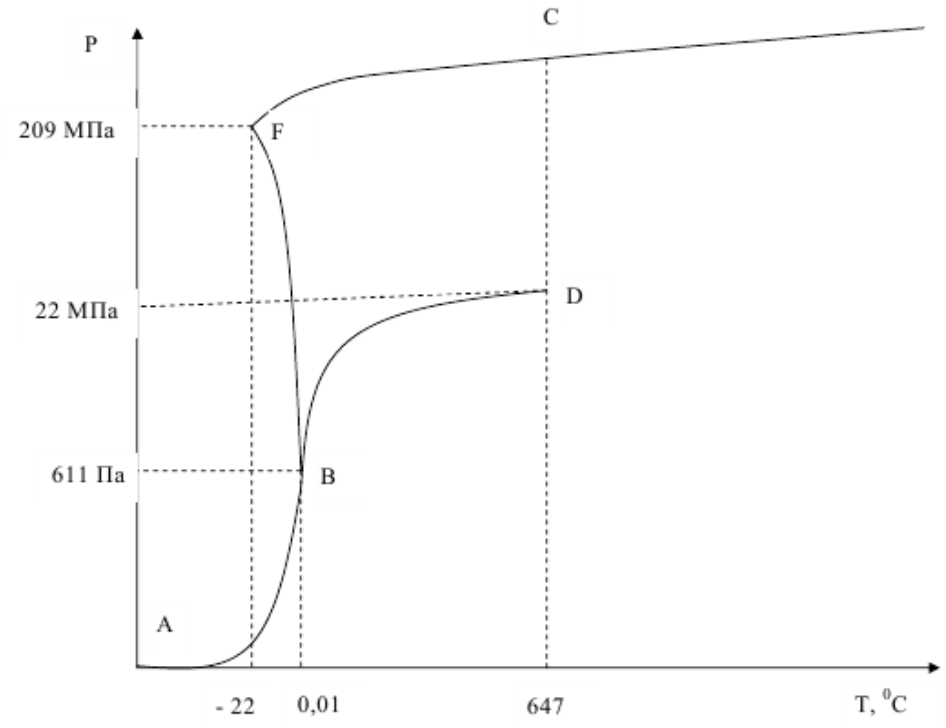


Рис. 2.8 – Упрощенная фазовая диаграмма воды

Линия плавления B-F на рис. 2.8 направлена в обратную сторону по сравнению с обычными веществами. Другими словами, при повышении давления температура плавления воды понижается, в отличие от других веществ. При P = 611 Па, лед плавится при T = 0,01 ^{o}C, а при P = 209 МПа, уже при T = -22 ^{o}C. Чем выше плотность, тем при более низкой температуре плавится лед. Такое поведение сложно объяснить с точки зрения современной молекулярной теории, согласно которой лед плавится в случае, когда тепловая энергия молекул превышает энергию связи молекул льда. При повышении давления плотность вещества повышается, а значит, молекулы сближаются, соответственно увеличивается энергия связи молекул. Но такое поведение у воды наблюдается только до момента, когда давление достигнет критического значения в точке F. Далее вода ведет себя подобно остальным веществам.

Вообще поведение воды частично объясняется тем, что лед имеет не менее 14 аллотропических модификаций кристаллов льда (см. таблицу). В связи с этим у воды не одна тройная точка, а не менее тринадцати. Полная фазовая диаграмма воды (рис. 2.9) сложнее упрощенной схемы, приведенной на рис. 2.8.

Таблица 2.4 – Тройные точки воды

№	Фазы			Давление	Температура		Примечание
				МПа	°C	K	
1	Пар	Вода	Лед Ih	611,657 Па	0,01	273,16	[8]
2	Пар	Лед Ih	Лед XI	0	−201,0	72,15	[9], [18], [19]
3	Вода	Лед Ih	Лед III	209,9	−21,985	251,165	[27], [3]
4	Вода	Лед III	Лед V	350,1	−16,986	256,164	[27], [3]
5	Вода	Лед IV	Лед XII	~ 500—600	~ −6	~ 267	[37]
6	Вода	Лед V	Лед VI	632,4	0.16	273,32	[27], [3]
7	Вода	Лед VI	Лед VII	2216	81,85	355	[27], [3]
8	Вода	Лед VII	Лед X	47 000	~ 727	~ 1000	[28], [11]
9	Лед II	Лед V	Лед VI	~ 620	~ −55	~ 218	[17]
10	Лед VI	Лед VII	Лед VIII	2100	~ 5	~ 278	[6], [20]
11	Лед II	Лед III	Лед V	344,3	−24,3	248,85	[27], [3]
12	Лед VII	Лед VIII	Лед X	62 000	−173	100	[29]
13	Лед Ih	Лед II	Лед III	212,9	−34,7	238,45	[27], [3], [1]

На рис. 2.9 представлена фазовая диаграмма воды исходя из современных экспериментальных данных IAPSWP[73].

Фазовая диаграмма воды при малых давлениях приведена на рис. 2.10. На рис. 2.11 представлена фазовая диаграмма воды вблизи аномальной точки плавления.

[73] IAPWS (The International Association for the Properties of Water and Steam) - Международная ассоциация по свойствам воды и водяного пара.

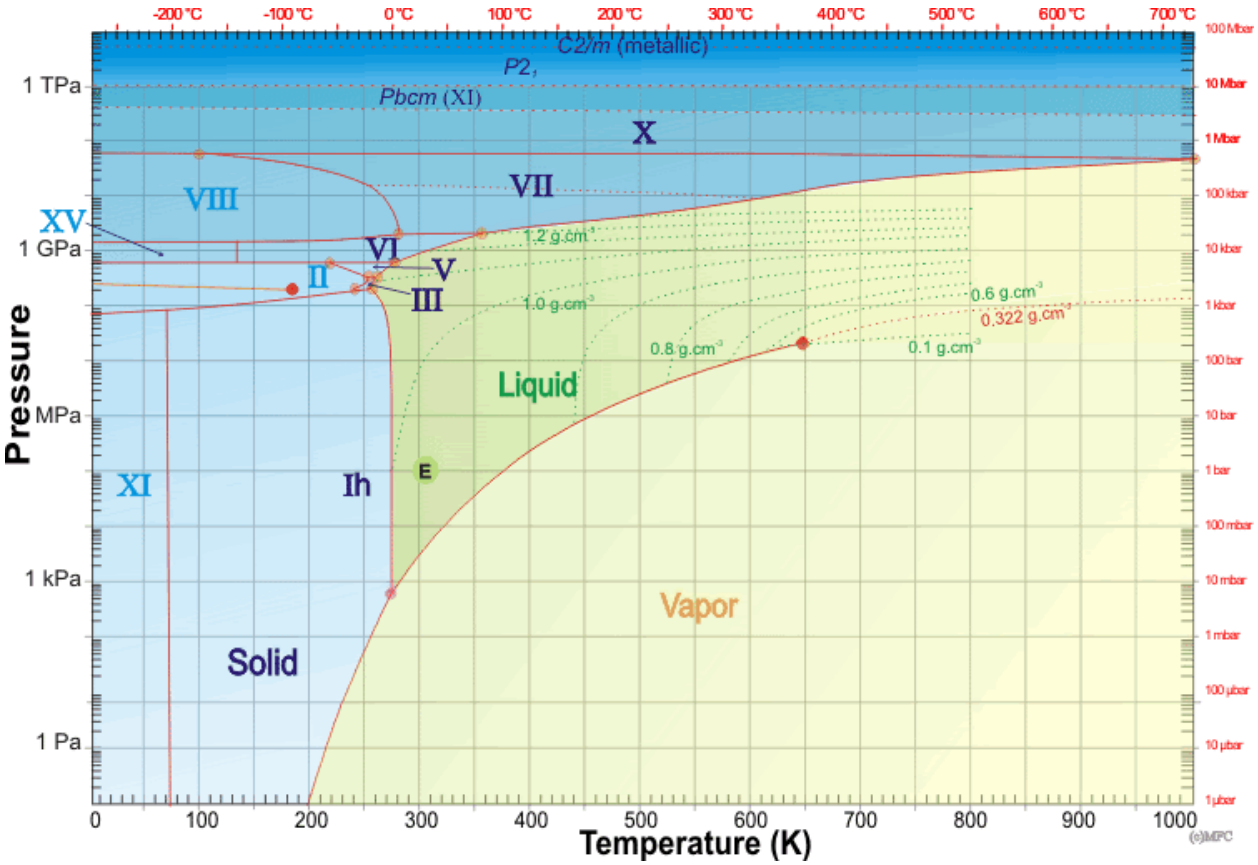


Рис. 2.9 –Полная фазовая диаграмма воды [71]

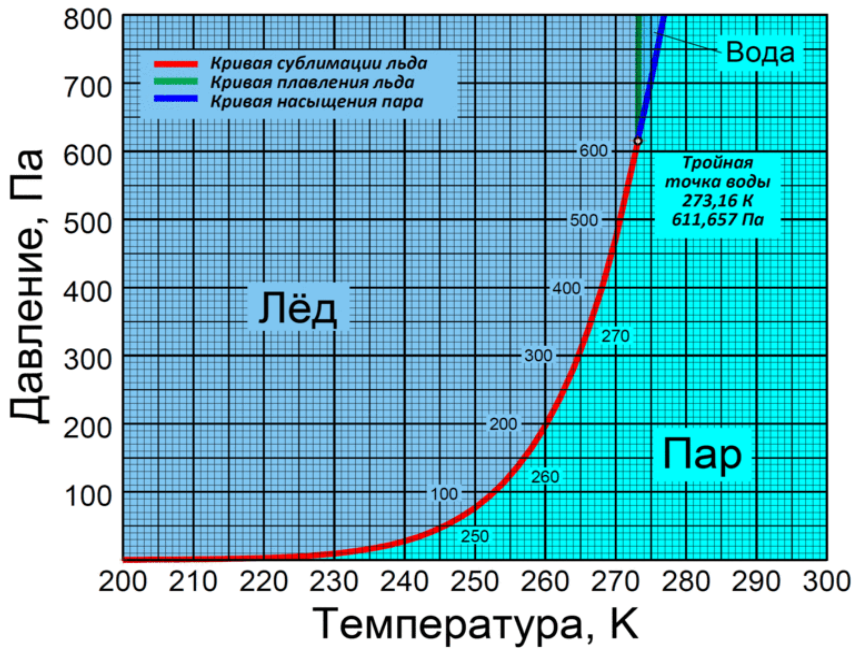


Рис. 2.10 – Фазовая диаграмма воды при малых давлениях [71][74]

[74] Автор: AdmiralHood (talk) 08:44, 26 September 2010 (UTC) - Собственный креатив / Own work, CC BY-SA 3.0.

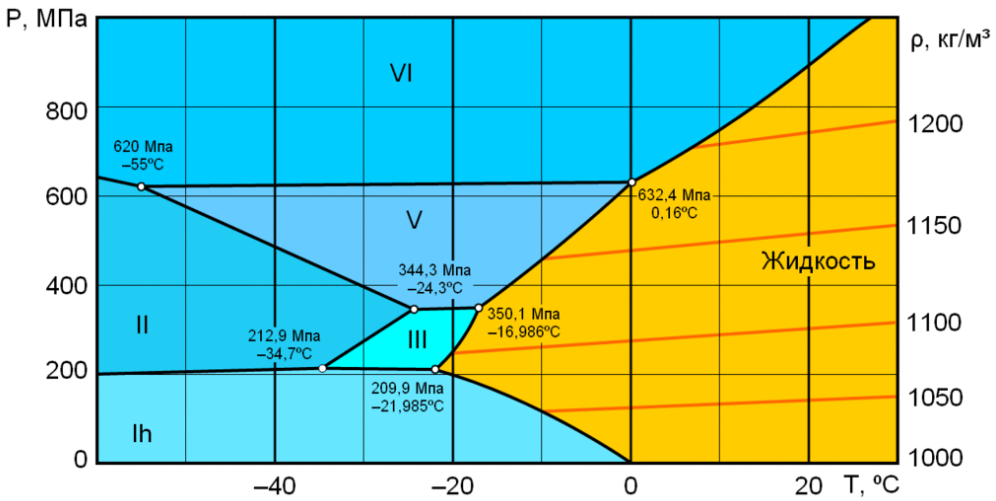


Рис. 2.11 – Фазовая диаграмма воды вблизи аномальной точки плавления [74][75]

2.10 Молекулярно-фотонная теория различных фазовых состояний вещества

Все перечисленные парадоксы, в т.ч. и парадоксы воды, легко объясняются в рамках выдвинутой авторами гипотезы существования молекулярно-фотонной структуры [87, 88, и др.].

Начнем не с описания гипотезы, а с обоснования необходимости подобной гипотезы.

Как уже сказано, основной парадокс молекулярной теории состоит в том, что при равной плотности вещество может быть твердым и жидким, либо твердым и сверхкритическим газом (жидкостью), т.н. флюидом. Т.е., при равных расстояниях между молекулами их взаимодействие может быть сильным (твердое вещество), слабым (жидкость) или отсутствовать (флюид).

Такое поведение может быть только при наличии некоей среды, окружающей молекулы и подавляющей межмолекулярное взаимодействие.

Именно такой средой и являются тепловые фотоны в межмолекулярном пространстве. Причем тепловые фотоны не являются обычным веществом. Они не могут компактно существовать без присутствия молекул, ограничивающих их движение. Они могут составлять компактную среду только между молекулами обычного вещества.

Но компактную межмолекулярную среду они могут составлять только при достаточно плотном расположении молекул. Именно поэтому, пока внешнее давление не достигнет критической точки, называемое тройной точкой, тепловые фотоны не могут удерживаться между молекулами и соответственно, жидкость не может образовываться.

Молекулы, имеющие достаточную энергию для разрыва связей, испаряются, но не переходят в жидкое состояние. На самом деле значение имеет

[75] Автор: AdmiralHood - собственная работа, CC BY-SA 3.0.

не внешнее давление, а концентрация молекул или плотность, необходимая для создания достаточно плотной сетки молекул, могущей задерживать тепловые фотоны между молекулами. Но самого факта задержания фотонов между молекулами недостаточно. Необходима еще и степень подавления межмолекулярных связей. Здесь зависимость также логична, более энергичные фотоны (при высокой температуре) сильнее подавляют межмолекулярные связи.

Согласно современным воззрениям фотоны представляют собой электромагнитные поля, которые в состоянии подавлять электромагнитные связи между молекулами[76]. Причем сила ослабления связей фотонами сильно зависит от напряженности внешнего ЭМ поля, а оно в свою очередь от длины волны фотона. При уменьшении длины волны фотона, во-первых, уменьшается область пространства, занимаемое фотоном, а с другой стороны возрастает энергия самого фотона. Т.о., чем меньше длина волны, тем выше напряженность ЭМ поля, в пространстве фотона. Поэтому при температурах ниже критической фотонная среда только частично подавляет силу связи между молекулами, и получается жидкость.

При более высоких (сверхкритических) температурах фотонная среда между молекулами полностью подавляет взаимодействие молекул, и вещество получает свойства газа (несвязанных молекул) при расстояниях между молекулами, присущих жидкому состоянию. Именно поэтому флюид при расстояниях, равных расстояниям между молекул в жидкости, ведет себя как газ и не оседает как жидкость, а заполняет все пространство.

Т.о., жидкость – это «твердое тело» содержащее в межмолекулярном пространстве достаточно энергичную фотонную среду, ослабляющую межмолекулярные связи. Ослабленные межмолекулярные связи позволяют молекулам более свободно, чем в твердом теле, перемещаться молекулам в жидкости, этим объясняется свойство текучести жидкости. Но степень подавления межмолекулярных связей в жидкости недостаточна для полного подавления связей, поэтому молекулы жидкости не переходят в свободное (не связанное) состояние. В несвязанное состояние молекулы жидкости переходят в сверхкритическое состояние, превращаясь во флюид. Это состояние наступает, когда напряженность ЭМ поля фотонов становится такой сильной, что фотонная среда полностью подавляет межмолекулярные связи.

Особо необходимо отметить роль концентрации молекул или плотность, которая играет не меньшую роль, чем длина волны фотонов, определяющую напряженность ЭМ поля, а значит и степень подавления межмолекулярных связей. Дело в том, что именно концентрация (плотность) молекул определяет возможность запирания фотонов в межмолекулярном пространстве.

[76] Все виды связей между молекулами, не смотря на различия в названиях (ионные, ковалентные, водородные, вандерваальсовы и т.д.) имеют в своей основе электромагнитное взаимодействия между атомами и молекулами. Необходимость различных названий, прежде всего вызвано степенью силы взаимодействия, так самыми сильными являются ковалентные, а самыми слабыми – вандерваальсовы. Внешние ЭМ поля, каковыми по своей сути являются фотоны, ослабляют взаимодействия между атомами и молекулами (прим. авт.).

Молекулы играют роль сетки, которая удерживает фотоны между молекулами. Если сетка слишком редкая, молекулы имеют низкую концентрацию, то фотоны легко проходят между молекулами и не образуют фотонную среду, которая подавляет молекулярные связи. Только при достаточной частоте расположения молекул, когда концентрация (плотность) достигает необходимых значений, образуется фотонная среда, которая позволяет ослабить молекулярные связи, чтобы образовалась жидкость или флюид. Именно поэтому при давлениях ниже тройной точки и не образуется жидкость, при низких давлениях плотность вещества недостаточна, для образования необходимой фотонной среды.

Почему при тех же давлениях, но температурах ниже тройной точки, не образуется жидкость, ответ простой – потому, что, несмотря на достаточную плотность молекул для образования фотонной среды, энергия фотонов (определяемая длиной волны), а значит и напряженность ЭМ поля недостаточна для ослабления межмолекулярных связей в той степени, чтобы образовалась жидкость. Поэтому ниже тройной точки, как только молекула получает достаточную энергию, она сразу же уходит от поверхности твердого тела, переходя в состояние газа. Происходит не сжижение твердого тела, а испарение. Т.о., для образования жидкости необходимы два условия, во-первых, достаточная концентрация (плотность) молекул, и, во-вторых, достаточная напряженность ЭМ поля фотонов. Нужно отметить, что энергия тепловых фотонов прямо зависит от достигнутой температуры. Чем выше температура, тем более энергичные фотоны излучаются молекулами. Чем выше энергия фотонов, тем короче длина волны фотонов.

Для иллюстрации применения предлагаемой авторами молекулярно-фотонной теории рассмотрим любопытную аномалию воды на фазовой диаграмме. На рис. 2.12 представлена часть фазовой диаграммы воды.

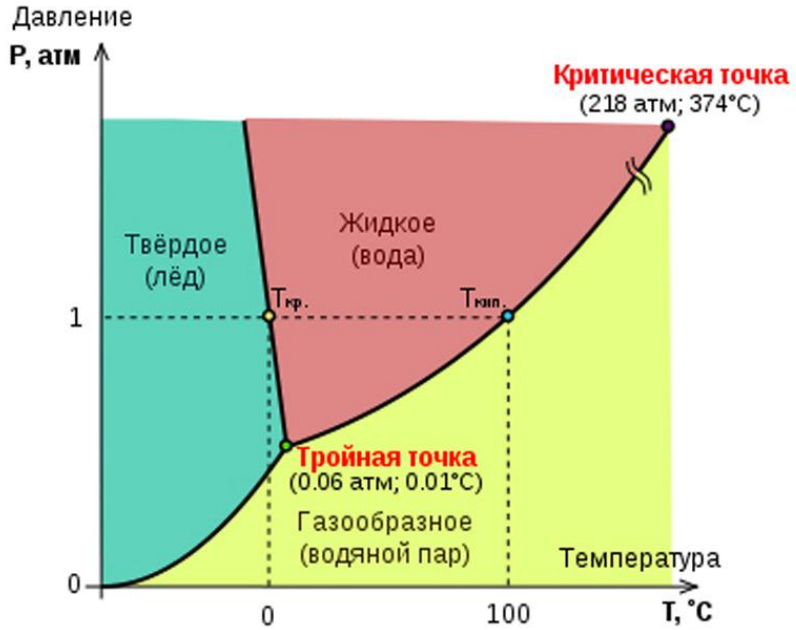


Рис. 2.12 – Частичная фазовая диаграмма воды [75]

2.10.1 Обсуждение результатов

Обратим внимание на линию плавления от тройной точки и выше. На типичной фазовой диаграмме мономолекулярного вещества (рис. 2) такая линия идет с наклоном вправо, т.е. при повышении давления точка плавления повышается, что вполне объясняется с точки зрения современной молекулярной теории. С повышением плотности молекулы вещества сближаются, межмолекулярные связи усиливаются и для перехода в жидкое состояние требуется больше энергии. Для воды это не совсем так (см. рис. 2.12), точнее, это не так вплоть до аномальной точки плавления (см. рис. 2.11). На рис. 2.12 линия плавления наклонена влево, т.е., при повышении давления температура плавления понижается.

Подобное поведение с трудом можно объяснить с точки зрения современной молекулярной теории и легко объясняется с точки зрения молекулярно-фотонной теории, предлагаемой авторами статьи. Предлагаемое объяснение состоит в следующем: при повышении давления увеличивается концентрация (плотность) молекул воды, при повышении концентрации между молекулами задерживается больше тепловых фотонов, тем самым повышается плотность ЭМ поля фотонов, которое снижает межмолекулярное взаимодействие, а это позволяет перейти к жидкому состоянию при более низких температурах. Но этот механизм действует только до определенного предела, а именно до аномальной точки плавления воды при −21,985 ºС и 209,9 МПа. Дальнейшее повышение плотности приводит не к задержке тепловых фотонов, а к их выдавливанию из межмолекулярного пространства. Вода переходит в твердое состояние (льда).

2.10.2 Выводы

1. Поведение мономолекулярных веществ, отражаемое фазовой диаграммой, объясняются теорией, предлагаемой авторами статьи.
2. Свойства жидкого состояния вещества, такие как текучесть и вязкость объясняются частичным подавлением межмолекулярных связей «фотонной средой» в межмолекулярном пространстве.
3. Для образования межмолекулярной среды состоящей из ЭМ поля тепловых фотонов необходимо достаточно плотная сетка молекул, поэтому межмолекулярная «фотонная среда» образуется при давлениях не ниже определенной границы, а именно тройной точки.
4. При давлении ниже тройной точки плотность ЭМ поля фотонов недостаточна для существенного понижения межмолекулярных связей и жидкости не образуется, а молекулы, получившей достаточную кинетическую энергию, сразу отрываются от твердого тела и переходят в газовую фазу. Только при достижении плотности молекул выше тройной точки плотность молекул достаточна для образования плотной сетки молекул для удержания фотонов,

ослабляющих межмолекулярное притяжение, и молекулы переходят в жидкую фазу.

5. Ослабление связей между молекулами вещества ЭМ полем тепловых фотонов зависит от двух параметров: от плотности молекул, образующих пространственную сетку, удерживающую тепловые фотоны и от энергии тепловых фотонов, определяющую напряженность ЭМ поля фотонов. Энергия фотонов напрямую зависит от температуры среды.

6. Ослабление молекулярных связей зависит от изменения давления и температуры.

7. При достижении критической точки, для воды это 374 ^{o}C и 22,064 МПа, вещество переходит в сверхкритическое состояние, при котором газ сжимается до твердого состояния, но не переходит в жидкость, а остается в газообразном состоянии. Такое состояние называется флюидом. Объясняется это тем, что при таких высоких давлениях плотность молекул достаточна для удержания высокоэнергичных тепловых фотонов, которые полностью подавляют межмолекулярные связи воды, и молекулы воды даже при высокой плотности остаются свободными, как в газе. Только когда плотность воды достигает предельно высоких значений, тепловые фотоны выдавливаются из межмолекулярной среды и вода переходит в твердое состояние.

Заключение. Об отсутствии необходимости научных революций

В статье В.А. Фока «Принципиальное значение приближенных методов в теоретической физике» говорится «Правильный учет всех действительно существующих в данной физической задаче факторов можно назвать физической строгостью. Физическая строгость столь же необходима при решении задач, как обычная математическая строгость – при решении задач анализа.

Одним из наиболее важных и трудных вопросов, возникающих в каждой отдельной области теоретической физики, является вопрос о том, в какой мере выполняются при постановке и решении задач данной области требования физической и математической строгости. Такого рода исследования особенно важно для области элементарных физических законов – области, примыкающей к теории строения материи» [168, с. 1070].

Академик подробно разбирает этот трудный и важный вопрос, но ограничивается только двумя разделами теоретической физики: теоретической и математической физикой.

«Задача теоретической физики – математическая формулировка законов природы. Задача эта тесно связана, но отнюдь не совпадает с задачей математической физики – решением поставленных теоретической физикой уравнений» [168, с. 1070].

Но совершенно упускает из вида еще один не менее важный раздел физики – реальную физику. Главная задача, которой решение реальных физических задач, стоящих перед практиками, которые применяют законы физики для решения технических задач, а не теоретических исследований. Впору говорить о *физической* физике или *практической* физике.

Главное отличие практической физики от теоретической в том, что в теоретической физике, априори считается, что все эффекты известны, и физик-теоретик сознательно отказывается от включения в теорию отдельных реально существующих эффектов, признавая их незначительными.

Зачастую это делается в силу математических сложностей при включении отдельных эффектов в общую теорию. Физик-практик такой вольности себе позволить не может. Во-первых, потому, что суждение о том, что все физические эффекты известны, сильно грешит против истины. Один из главных философских принципов гласит: познание бесконечно. Значит, на любом этапе развития науки будут существовать эффекты, о которых ученые пока не знают. Во-вторых, априори признать, что уже известные эффекты не влияют на исследуемый физический процесс, является волюнтаризмом. Прежде чем отказаться от учета отдельных эффектов, практик **обязан доказать** их слабое влияние на физические процессы. Это относится как к известным, так и к неизвестным физическим эффектам.

Решать подобную задачу физик-практик может только одним способом: брать подходящую теорию и сравнивать теоретические результаты с экспериментом.

Подобный вывод кажется очевидным, тем не менее, редко реализуется в научной, тем более, в учебной литературе.

С одной стороны, это делается якобы ради благой цели: объем учебников не безграничный, и если кроме подробного описания теории, еще и подробно описывать методику и результаты экспериментов, то подобная практика приведет к необоснованно большим объемам каждого учебника.

Но с другой стороны, подробно расхваливать теорию, и совершенно умалчивать о том, «а насколько эта хорошая теория соответствует практике?» приводит к мысли, о том, что все и так уже хорошо, и ничего улучшать не надо. Это опасное для науки заблуждение, если не сейчас то в будущем. Именно с этого и начинаются революции. Но происходят они не сразу, а после того, как объем умолчаний и нестыковок набирает критическую массу.

Об этом писали Дюгем, Лакатос и другие философы сто лет назад, но есть и совсем свежие мысли на этот счет.

«Дело в том, что результаты, полученные с помощью новых методов и более совершенных и точных приборов, рано или поздно начинает входить в противоречие с общепринятой парадигмой. Но достижения и успехи науки представляются столь очевидными, а расхождения с представлениями столь незначительными, что первоначально возникает инстинктивное желание «замести все эти мелочи под ковер». Накопление «нестыковок» продолжается до тех пор, пока ученые не наталкиваются на результат, который качественно не удается осознать в рамках существующих представлений» [141, с. 184].

Что же делать практикам, пока время революций не наступило, но нестыковки уже заметны?

Два подхода к методике расчетов параметров ударных волн демонстрирует Зельдович.

С одной стороны: «Распространение ударных волн в жидкостях в малой степени являлось предметом исследования. Беккер в своей работе об ударных волнах в спирте и эфире, при вычислении он пользовался приближенным уравнением состояния Таммана» [66, с. 70].

С другой стороны: «Принимая во внимание важность изучения ударных волн в воде, в связи с действием подводных взрывов мин и тоорпед, представляет интерес оценка основных параметров ударной волны в зависимости от давленя.

В следующей таблице даны результаты расчета распространения ударной волны в воде, проделанного Лейпунским и автором.

В отличие от Беккера, при вычислении мы пользуемся непосредственно табличными данными для сжимаемости, коэффициента расширения и теплоемкости воды, не прибегая к мало надежным уравнениям состояния» [66, с. 70].

Если расчеты не важные, то можно пользоваться уравнениями состояния, а при проведении важных расчетов, рекомендуется пользоваться табличными данными непосредственных экспериментов. При этом практики не пользуются теоретическими уравнениями не потому, что не хотят или не знают, а потому,

что погрешность, получаемая в результате теоретических расчетов слишком большая, а цена ошибки в расчетах слишком велика.

Теоретики не отказываются от своих теорий только потому, что на практике их теории не пользуются большим спросом. Есть полушутливое выражение: «Если факты противоречат красивой теории, тем хуже … для фактов». В этой шутке только доля шутки. Т.е., теории продолжают жить, даже, несмотря на очевидные нестыковки с реальностью. Тем более если такие нестыковки не глобальные, и их можно «замести под ковер». Самая большая беда теоретиков – это искренняя вера в правоту «своей» теории.

Эта беда, в принципе, не наносит большого вреда, если она не застит другие взгляды. Но, беда когда некие теории административно признаются верными, потому, что они истинные.

Но, есть и другая проблема. На практике иногда случается так, что эффект известен, но в состав теории входит только качественно, в виде описания. Но математически не может быть учтен, т.к. не существует в виде математической модели.

Например, в данной монографии в уравнение состояния мы ввели только молекулярно-фотонные взаимодействия, а агрегатные взаимодействия, учитывающие образование тумана в виде ассоциаций молекул, не вводили. Не потому, что не знали про этот эффект или посчитали его несущественным, а потому, что нет адекватной математической модели, которую можно было бы применить для практических расчетов.

Среди физиков и не только есть мнение, что развитие классической физики, в основном, закончено, осталось только уточнять несущественные детали. Как тут не вспомнить лорда Кельвина, заключавшего, что «Нет ничего нового, что может быть открыто в физике сейчас; все, что осталось, - это проводить, все более и более точные эксперименты» [109, с. 9]. И это высказывание не единственное.

«Филипп Жолли (1809-1884) представил юноше Планку физику как по существу законченную науку, изучение которой, собственно мало интересно» [115, с. 152].

«Так в науке бывало не раз и, наверное, так будет всегда. По-видимому, таков объективный путь познания истины. Ученые, полагающие, что здание науки, «в основном построено», очень похожи на путников, которые уютно расположились в придорожной корчме на ночлег, полагают, что дорога закончилась» [141, с. 184].

Спорить с этим явлением бесполезно. Т.к., пока не появится новых открытий, доказать что-либо невозможно, а когда новые открытия появляются, то спор не прекращается, а затихает на время.

После того как новое открытие встраивается в основное здание науки, спор возникает опять, суждениями: «ну, вот теперь уж окончательно, развитие остановилось». Так было всегда, так всегда и будет, потому что это мнение – не результат чьего-то хотения, а заложено в психологии человека. Как стремление

к чему-то стабильному. Есть древнее китайское проклятие: «Чтобы ты жил в эпоху перемен».

Так что перемены это благо не для всех. Но они случаются. И это надо принять как факт.

Мы стоим на позиции, что развитие бесконечно, и предлагаем не спорить, а работать в направлении развития, к этому призываем и остальных исследователей

В первую очередь для того, чтобы революции в физике случались как можно реже.

Мы не оговорились, мы против революций в физике. Мы за эволюционное развитие. Вопреки расхожему мнению, революция и эволюция не антиподы, а два пути которые ведут к истине. Антиподом революции является застой. А революция – это болезненный, но необходимый путь преодоления застоя. Потому, что революции, в том числе и в науке, случаются не тогда, когда кому-то очень хочется устроить революцию, а когда нет другого пути, преодолеть застой. Эволюционное развитие как раз и позволяет обойтись без революций, т.к. эволюционное развитие позволяет решить основную задачу революции – допустить новое в жизнь, необходимость которого назрела.

Против революций мы выступаем потому, что в революционном порыве отбрасывается не только отжившие старое, которое мешает, но много хорошего, чего выбрасывать не стоило. Например, в статьях о развитии астрономии, авторы показали, что отбрасывание учения Птолемея, которое произошло не потому, что мешало астрономам, астрономы еще 250 лет после работы Коперника продолжали пользоваться расчетами «по Птолемею», потому, что расчеты «по Кеплеру» были намного хуже. А чисто из необходимости борьбы с засильем Церкви, которая опиралась, в том числе и, на геоцентрическую систему Птолемея[77]. Воистину, вместе с водой выплеснули и ребенка.

Если бы не догматизм Церкви, то ничего подобного бы, может быть, и не произошло. Как сказано выше, астрономы прекрасно совмещали расчеты «по Птолемею» и гелиоцентризм Коперника.

Сам Коперник не был противником Птолемея, наоборот он рассматривал свою работу исключительно как развитие учения Птолемея. Предлагал только изменить положение центра Мира, перенести его от Земли на Солнце, оставив все остальное (см. указанные статьи авторов). Но «история не знает сослагательного наклонения» (с) и произошло то, что произошло.

Аналогичная ситуация в молекулярной физике, напротив, разрешилась тихо и без потрясений.

[77] О соотношении методов расчета движения планет по Птолемею и Кеплеру (часть 1) // Интернет-журнал «Науковедение» URL: http://naukovedenie.ru/PDF/143TVN415.pdf
О соотношении методов расчета движения планет по Птолемею и Кеплеру (часть 2) // Интернет-журнал «Науковедение» URL: http://naukovedenie.ru/PDF/20TVN515.pdf
О соотношении методов расчета движения планет по Птолемею и Кеплеру (часть 3) // Интернет-журнал «Науковедение» URL: http://naukovedenie.ru/PDF/21TVN515.pdf

Хотя во всех учебниках говорится, что теория теплорода была отвергнута и вычеркнута из списка научных теорий. Однако все теплотехнические расчеты ведут без применения количества молекул, средней скорости молекул и т.д. Зато применяются термины передача тепла, количество тепла, распространение тепла, расход тепла и т.д. Замените слово «тепло» словом «теплород» и сразу станет ясно, «чьи уши торчат». Вот пример того, как удачные теории, в данном случае МКТ, прекрасно могут использовать отдельные достижения неправильных теорий.

Главное, чтобы не было фанатизма в отрицании всего старого, и неправильного. Революционный фанатизм появляется тогда, когда есть фанатизм в защите старых догм. Вот в таких условиях и появляются революционные переломы. Когда крушат все подряд, не разбирая где отжившее, вредное и мешающее прогрессу науки, а где полезное. Если же нет фанатизма с обеих сторон, то происходит мягкая перестройка, когда происходит планомерная замена устаревших взглядов новыми и прогрессивными.

Помочь в этом процессе замены революций эволюцией может помочь усовершенствованная теория Лакатоса. Проблема в том, что Лакатос в своих работах описал теорию исследовательских программ, как нечто застывшее. Он делил исследовательские программы на «жесткое ядро», состоящее из неизменных постулатов, раз и навсегда данных в теории. И «мягкую оболочку», куда ученые складывают чисто механически все, что не укладывается в жесткие рамки «ядра».

Именно жесткость начальных постулатов теории, фактически догм, и приводит к неизбежности революций. Чем жестче ученые (сторонники устоявшейся теории) отстаивают неизменяемость ядра, тем разрушительнее проходит научная революция.

Выше приведены два примера: жесткая и непримиримая революция в астрономии, когда ученые отрицали теорию Птолемея, и мягкая революция в молекулярной теории, при отказе от теории теплорода.

Отсюда напрашивается необходимые усовершенствования теории Лакатоса.

Ядро должно быть не жестким и застывшим, а постоянно модернизируемым и перестраиваемым, по мере накопления научных данных.

Главное, не скатиться в противоположность, в научный анархизм Фейерабенда, который в книге «Против методологического принуждения» [167, с. 125-466], написал следующее: «теоретический анархизм более гуманен и прогрессивен, чем его альтернативы, опирающиеся на закон и порядок» [167, с. 147]. Тем самым Фейерабенд отрицал даже принцип логического мышления, призывая отказываться от уже доказанных истин, в пользу «альтернативного способа мышления».

Модернизации ядра исследовательских программ (по Лакатосу) должно проводиться планомерно, по мере поступления новых научных данных, но

строго в рамках логики и необходимых качеств ядра: стройности, последовательности, и логической непротиворечивости.

Причем сама перестройка ядра должна состоять в добавлении недостающих постулатов, а в случае необходимости, замене устаревших постулатов новыми.

Такая перестройка ядра, а не косметические замазки оболочки и позволят теории следовать за научным прогрессом и помогать ему, а не быть тяжким грузом.

Именно попытку такой перестройки и предлагают авторы на суд читателей.

Приложение 1

Постулаты различных теорий газа

Постулаты МКТ (Герапата)

1. Каждая частица обладает кинетической энергией и находится в состоянии постоянного движения.

2. Между частицами нет дальнодействующих сил притяжения или отталкивания, соударения частиц между собой и со стенками сосуда абсолютно упруги.

3. Потенциальной энергией взаимодействия частиц, составляющих газ, можно пренебречь.

4. Суммарный объем частиц газа пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда [160, с. 74].

5. Время взаимодействия между частицами пренебрежимо мало по сравнению со средним временем между столкновениями.

«При таких допущениях молекулы газа должны считаться совершенно свободными. Это значит, что движутся они прямолинейно и равномерно, как всегда движутся тела, не подверженные действию каких-либо сил» [82, с. 19].

Постулаты МКТ (Ломоносова)

1. Каждая частица имеет конечный объем, который в общем случае не может считаться пренебрежимо малым, по сравнению с объемом сосуда.

2. Каждая частица обладает кинетической энергией и находится в состоянии постоянного движения.

3. Между частицами нет дальнодействующих сил притяжения или отталкивания, соударения частиц между собой и со стенками сосуда абсолютно упруги.

4. Потенциальной энергией взаимодействия частиц, составляющих газ, можно пренебречь.

Постулаты молекулярной кинетически-потенциальной теории газов (МКПТ). Теория Ван дер Ваальса

1. Каждая частица имеет конечный объем, который в общем случае не может считаться пренебрежимо малым, по сравнению с объемом сосуда.

2. Каждая частица обладает кинетической энергией и находится в состоянии постоянного движения.

3. Соударения частиц между собой и со стенками сосуда абсолютно упруги.

4. Каждая частица взаимодействует с остальными частицами газа, за счет дальнодействующих сил, и т.о., имеет потенциальную энергию взаимодействия.

Основные постулаты молекулярно-фотонной теории газа (концепция авторов)

1. Каждый газ состоит из частиц газа. Причем, термин «частица газа» - не синоним понятия атом или молекула газа. Хотя в некоторых случаях, например, для инертных газов, эти термины часто являются синонимами, но даже для инертных газов это не всегда так. Под частицей газа мы будем понимать ассоциацию атомов или молекул с общей формулой X_n, где X – атом или молекула газа, так как это определяется в химии, а n – количество (переменное) атомов или молекул газа в ассоциации. Другими словами, любой газ состоит не из атомов или молекул, а из частиц газа состоящих из большого или малого количества атомов и молекул.
2. Размеры частиц газа (количество молекул в ассоциации) определяются температурой и давлением. Чем ниже температура и выше давление, тем частицы газа крупнее. При температуре испарения или сублимации размеры частиц газа становятся настолько большими, что частицы теряют свойство летучести.
3. Частицы газа имеют хотя и малые, однако конечные, т.е. не нулевые размеры. Другими словами, даже при самых высоких давлениях, газ может быть сжат только до объема занимаемого совокупными молекулами газа.
4. Частицы газа имеют как кинетическую, так и потенциальную энергии. Причем кинетическая энергия обусловлена хаотическими движениями частиц газа, а потенциальная энергия обусловлена взаимодействием (на расстоянии, без прямого контакта) частиц газа между собой.
5. Силы взаимодействия между частицами газа имеют электромагнитную природу.
6. Каждый атом или молекула излучает и поглощает фотоны по закону Стефана-Больцмана.
7. Взаимодействие частиц газа с фотонами двоякое. С одной стороны, фотоны оказывают чисто механическое воздействие на частицы газа (типа давления света), с другой стороны, т.к. фотоны имеют электромагнитное строение, то оказывают влияние на электромагнитные связи между частицами.
8. Кроме энергии частиц газа в общий баланс энергии газа входит также и энергия фотонов.
9. Степень влияния фотонов, на частицы газа зависит от мощности фотонов (температуры) и плотности газа (прозрачности).
10. Кроме внешней энергии (кинетической и потенциальной энергии взаимодействия между частицами) частицы газа обладают еще и внутренними видами энергии. В частности, потенциальная энергия связи атомов в молекулах, а также потенциальная энергия связи молекул в частицах газа.
11. Т.к. внутренняя энергия частиц является проявлением конкретного внутреннего строения частиц и далее конкретного внутреннего строения молекул и атомов, то в концепции идеального газа она не конкретизируется, а присутствует в формально-абстрактном виде.

12. Конкретные условия (температура, давление или плотность газа, химические свойства и т.д.) определяют степень влияния того или иного фактора: кинетической или потенциальной энергии, либо фактор воздействия фотонов на поведение частиц газа. Другими словами, внешние условия определяют, какими факторами можно пренебречь, а какие факторы являются решающими.

13. Исходя из расширенного понятия энергии газа, когда вместо одного вида энергии, конкретно кинетической, предполагается, что у газа имеется несколько видов энергии, модернизируется и понятие теплоты. Так в современной концепции принято считать, что теплота – это исключительно кинетическая энергия составляющих вещество атомов и молекул, в предлагаемой концепции предполагается, что теплота – это консолидированная энергия разных видов, причем не только атомов и молекул, но и энергия фотонов, энергия которых принадлежит не атомам и молекулам вещества, а всему пространству, занимаемому веществом.

14. Решающее значение в фазовых переходах, в первую очередь это касается плавления и испарения (возгонки), принадлежит не энергии атомов и молекул вещества, а энергии фотонов. Которые влияют двояко, во-первых, создают избыточное давление, путем механического расталкивания молекул (атомов) и, во-вторых, образуют электромагнитное поле фотонов, которое ослабляет действие электромагнитных связей между атомами и молекулами.

Приложение 2

О различных смыслах понятия «энтропия»

Применение одного и того же термина к различным физическим и не физическим величинам вносит путаницу в понимание смысла термина «энтропия». В термодинамике широко используется термин «энтропия» введенный Клаузиусом, получившим развитие в методе термодинамических потенциалов Гиббса и «энтропия» Гельмгольца, характеризует внутреннюю потенциальную энергию взаимодействия молекул между собой посредством дальнодействующих сил.

В статистической физике используется понятие энтропии, введенное Больцманом. Энтропия Больцмана характеризует поведение кинетической энергии молекул, в отличие от энтропии Клаузиуса.

Понятие энтропии, введенное Шенноном в теорию информации, не имеет физического смысла, введено Шенноном исключительно на формальном сходстве математических формул, полученных в математике для марковских цепей и формулы энтропии Больцмана.

Введение

В настоящее время существует понятие энтропии, которое с успехом применяется и в различных разделах физики, например в термодинамике, статистической физике и в различных разделах математики, например, в теории информации и теории вероятностей. Однако, в действительности это разные понятия, которые не стоит смешивать. Необходимо различать понятия энтропии в математике и в физике, термодинамике и в теории информации, в статистической физике и в теории вероятностей. Применяемый в литературе термин «энтропия» не однозначен. В действительности имеется несколько понятий. Применение одного и того же термина к различным физическим и не физическим величинам вносит путаницу в понимание смысла термина «энтропия».

Энтропия в термодинамике

Понятие энтропии в термодинамику ввел Клаузиус в 1865 г. в кратком докладе Парижской Академии наук «Sur les principes fondamentaux de la theorie mecanique de la chaleur»[78].

В 1869 г. вышла книга Клаузиуса «Theorie mecanique de la chaleur»[79], в которой автор подробно и основательно описал собственные идеи механической теории теплоты, в частности повторил вывод о необходимости введения понятия

[78] Об основных принципах механической теории тепла (пер. авт)
[79] Механическая теория тепла (пер. авт.)

энтропии в описание термодинамических систем. Пока не будем касаться, каким образом и для каких целей Клаузиус вводил понятие энтропии, к этому вопросу вернемся чуть позднее.

Отметим, каким образом в современной термодинамике употребляется понятие энтропии, введенной Клаузиусом.

Клаузиус вводит понятие энтропии через уравнение:

$$dQ = dH + dL \quad , \qquad (1)$$

где Q – теплота получаемая (отдаваемая) телом извне, H – внутренняя теплота, L – работа, совершаемая телом.

Исследуя круговые процессы, например, цикл Карно, Клаузиус приходит к выводу, что интеграл: $\int \frac{dQ}{T}$ становится равным нулю, каждый раз когда тело возвращается к исходному состоянию (T – температура, градус кельвин). Клаузиус приходит к выводу, что величина, стоящая под знаком интеграла есть полный дифференциал некоей величины, которая зависит от состояния тела, но не от того как это состояние достигнуто. Клаузиус обозначил эту величину как

$$\frac{dQ}{T} = dS \text{ или } dQ = TdS \text{ [85, с. 143].} \qquad (2)$$

Величину S Клаузиус предложил назвать энтропией [85, с. 157].

Из сказанного ясно, что энтропия «в смысле Клаузиуса» - это некоторая величина, характеризующая количество теплоты, поглощенной или выделенной при определенной температуре. А т.к., Клаузиус всюду в своей работе отмечал, что «Во всех случаях, когда из теплоты появляется работа, тратится пропорциональное полученное работе количество тепла, и, наоборот при затрате той же работы получается тоже количество тепла» поэтому «Возможно превратить работу в теплоту и, наоборот, теплоту в работу, причем обе эти величины пропорциональны друг другу»[85, с. 91].

Приведенные в цитатах формулировки Клаузиус назвал «Первым началом термодинамики». Согласно Клаузиусу тепло – это один из видов энергии. Соответственно, энтропия по Клаузиусу – это величина, характеризующая энергетическое состояние. Причем величина TdS - это энергия.

То, что величина TdS является ничем иным, как одним из видов энергии, лучше всего видно из основного уравнения термодинамики равновесных процессов

$$TdS = dU + PdV \qquad (3)$$

где U – внутренняя энергия; PdV – производимая работа [56, с.130].

Т.к. в (2) в правой части стоят энергия и работа, то в левой части должна быть энергия. Назовем величину TdS «энергией Клаузиуса».

Как известно под общим термином «энергия» в физике понимается достаточно много разных частных видов энергии, например в механике сосуществуют два вида энергии: кинетическая и потенциальная. В других разделах существуют другие виды энергии. Поэтому рассмотрим внимательнее, какой вид энергии может скрываться под видом «энергии Клаузиуса».

Отметим некоторые свойства энергии Клаузиуса в связи со вторым началом термодинамики для необратимых процессов.

«Для произвольного цикла:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \le 0 = \oint dS\ 0. \qquad (4)$$

Тогда для открытых процессов вместо равенства (2) имеем неравенство:

$$dS \ge \frac{\delta Q}{T} \quad . \qquad (5)$$

Это и есть второе начало термодинамики в самом общем виде, относящееся как к обратимым (равенство), так и к необратимым процессам (неравенство). Обратимые процессы второе начало термодинамики описывает количественно, а необратимые – качественно. Наиболее известное следствие в этом случае относится к адиабатическим процессам, сформулированное Клаузиусом как «принцип возрастания энтропии в изолированной системе»:

$$dS \ge 0 \quad . \qquad (6)$$

Энтропия неизменна в равновесном процессе, а в неравновесном возрастает. Примером первого является равновесное адиабатическое расширение газа, совершающего при этом работу. Если система изолирована не только адиабатически, но и механически $\delta A = 0$, как при расширении в пустоту, то энтропия возрастает.

Ее изменение, очевидно, равно изменению энтропии в равновесном процессе, идущим между теми же начальными и конечными состояниями» [62, с. 31]. Отметим утверждение, что при совершении работы энтропия неизменна, а при отсутствии работы (расширение в пустоту) энтропия возрастает.

Это явная ошибка, суть которой раскрывается в следующей фразе: «Существенно, что равновесные возвращения в исходную точку не осуществляются адиабатически, а требуют отведения тепла, эквивалентного «извлечению» энтропии из системы для приведения ее в начальное состояние» [62, с. 31].

Ошибка состоит в том, что неявно предполагается, что при расширении газа в пустоту, без совершения работы, газ остается при той же температуре, что была до расширения. В действительности газы при адиабатическом расширении, даже без совершения работы, охлаждаются[80]. Т.е. теряют тепло, этот эффект носит название эффект Джоуля-Томпсона.

Поэтому нельзя говорить, что процесс расширения газа в пустоту необратим, из-за того, что при обратном процессе сжатия необходим отвод тепла. На самом деле процесс полностью обратимый, т.к. при расширении в пустоту, без совершения внешней работы – газ охлаждается, а при обратном сжатии он нагревается. Таким образом, повышение температуры при сжатии

[80] В действительности, не все реальные газы охлаждаются при расширении, некоторые наоборот нагреваются. Поэтому различают положительный эффект, если температура газа при расширении падает и отрицательный эффект, если температура растет (Прим. Авт.)

компенсирует понижение температуры при расширении. Процесс в общем случае полностью обратим.

Причина подобных ошибок в процессе идеализации газа. Согласно определению идеальный газ - это модель газа, в которой:
- между молекулами отсутствуют силы взаимного притяжения;
- сами молекулы принимаются за материальные точки;
- взаимодействия между молекулами сводится к их абсолютно упругим ударам.

В идеальном газе молекулы могут иметь только кинетическую энергию, но не имеют потенциальной [107, с. 74], т.к. между молекулами отсутствуют силы взаимодействия кроме упругих ударов. Именно постулат об отсутствии взаимного потенциального воздействия молекул в газах и приводит к ошибкам, подобным приведенным выше.

«Вид функции $U(T)$ определяется эмпирически или теоретически методами статистической механики. При нормальных температурах соотношение $U(T) = n\ C^0_v T$ является хорошим приближением для большинства чистых газов» [102, с. 25]. Т.е. внутренняя энергия зависит от количества молей n, молярной теплоемкости при постоянном объеме C^0_v, и абсолютной температуры T. при этом «С помощью второго закона термодинамики можно показать, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема» [102, с. 25]. Но, ясно, что при изменении объема одного и того же количества молекул будет изменяться взаимное расстояние между молекулами, т.е. потенциальная энергия взаимодействия молекул. Т.е., внутренняя энергия идеального газа есть ни что иное, как кинетическая энергия молекул газа[81].

Рассмотрим поведение молекул газа и их энергии при расширении в пустоту. В таком случае, т.к. внешняя работа по расширению газа не происходит, а процесс адиабатический, значит, кинетическая энергия молекул идеального газа не должна изменяться, потому что изменяется только средние расстояния между молекулами, но не их скорости.

Тем не менее, в реальности кинетическая энергия молекул падает, т.к. падает температура, что не может быть объяснено без привлечения понятия потенциальной энергии молекул. Если ввести понятие потенциальной энергии для молекул газа, то будет совершенно понятно, уменьшение кинетической энергии молекул (температуры) при адиабатическом расширении газа в пустоту. Уменьшение кинетической энергии объясняется (в этом случае) законом сохранения энергии, согласно которому сумма кинетической и потенциальной энергий сохраняется. При расширении газа увеличиваются расстояния, уменьшается потенциальная энергия молекул, соответственно уменьшается и кинетическая. При этом во всех учебниках по термодинамике отсутствует понятие потенциальной энергии молекул газа, но присутствует понятие

[81] На самом деле, в понятие внутренней энергии входят также и внутренняя энергия момлекул: энергия возбужденных электронов, энергия возбуждения ядер, энергия вращения атомов несимметричных молекул и т.д. [1, с. 25].

энтропии в виде члена *TdS* и при этом утверждается, что при расширении газа в пустоту энтропия растет.

С полной уверенностью можно утверждать, что т.н. «энергия Клаузиуса» - это аналог потенциальной энергии газа. Которая растет и убывает при перераспределении взаимного положения молекул газа.

Остается только уточнить вопрос со знаками. Дело в том, что в механике считается, что в потенциальная энергия в устойчивом состоянии всегда минимальна, а для энтропии наоборот, во всех процессах энтропия растет.

Чтобы это выяснить, необходимо рассмотреть метод потенциалов в термодинамике.

«Описание равновесных термодинамических процессов может быть выполнено с помощью метода термодинамических потенциалов, разработанного в 1873-78 годах американским физиком-теоретиком Джозайя Уиллардом Гиббсом (1839-1903). Этот метод аналогичен использованию в механике потенциальной энергии для описания консервативных механических систем» [56, с. 130]. Отметим ключевую фразу «аналогично потенциальной энергии в механике».

При применении метода термодинамических потенциалов вводится две функции: энергия (потенциал) Гиббса и энергия (потенциал) Гельмгольца

Функция «$F = U - TS$ называется энергией Гельмгольца или свободной энергией», а «величина TS называется связанной энергией» [43, с. 104].

А функция «$G(T, p) = U - TS + pV$ является характеристической функцией в переменных T и p и называется энергией Гиббса (термодинамический потенциал Гиббса)» [43, с. 105].

Здесь всюду T – температура; U – внутренняя энергия; S – энтропия; p – давление; V – объем.

Легко видеть, что при отсутствии выполнения работы функция Гиббса сводится к энергии Гельмгольца. Причем все изменения энергии Гельмгольца могут происходить только за счет изменения внутренней энергии и энтропии.

Также из вида функций Гиббса и Гельмгольца видно, что связанная энергия TS входит с обратным знаком, т.е. при увеличении энтропии S энергии Гиббса и Гельмгольца будут стремиться к минимуму, именно потому, что во все уравнения термодинамики свободная энергия входит с обратным знаком (-TS).

Значение введения термодинамических потенциалов Гиббса и Гельмгольца состоит в том, что все процессы в термодинамике и в химии происходят в направлении уменьшения потенциалов Гиббса и Гельмгольца. А устойчивое равновесие наступает при минимуме энергии Гиббса или энергии Гельмгольца [43, с. 123], а т.к. свободная энергии входит с обратным знаком (-*TS*), значит, устойчивое равновесие и химическое и термодинамическое наступает при максимуме энтропии, т.к. при этом свободная энергия с обратным знаком (-*TS*) будет минимальна. Сказанное полностью соответствует положению в механике, согласно которому устойчивое равновесие механической системы

наступает при минимуме потенциальной энергии. Это является лишним подтверждением механической теории теплоты.

Последнее, что стоит отметить, это то, что исключение понятия взаимного потенциального взаимодействия молекул из понятия «идеального газа» приводит к множеству разных парадоксов, в частности к заявлению, что адиабатное расширение газа в пустоту является необратимым. Также можно показать, что появление парадокса Гиббса также связано с тем, что принято считать, что в идеальном газе молекулы не взаимодействуют между собой с потенциальными силами.

Энтропия в статистической физике

В статистической механике энтропия входит в уравнение Больцмана[82]

$$S = k \ln P \quad , \qquad (7)$$

где S – энтропия данного состояния; k – постоянная Больцмана; P – вероятность данного состояния.

Несмотря на то, что энтропия в статистической физике называется тем же термином, что и в термодинамике, тем не менее, при внимательном рассмотрении оказывается, что энтропия по Клаузиусу (2) и энтропия по Больцману – это существенно разные понятия.

Чтобы понять, в чем принципиальная разница между двумя понятиями энтропии, необходимо вспомнить, каким образом Больцман ввел понятие энтропии в статистическую физику.

Больцман рассматривал статистические ансамбли[83] и выводил формулу наиболее вероятных состояний (распределение Больцмана) исходя из двух начальных постулатов [49, с. 22].

Постулат определенного количества членов статистического ансамбля:

$$N = \sum_{i=1}^{m} n_i \quad ,$$

где N – общее количество частиц в статистическом ансамбле; n_i – количество частиц в i–ой фазовой ячейке; m – количество фазовых ячеек.

И постулат конечности энергии системы:

$$E = \sum_{i=1}^{m} n_i \varepsilon_i \quad ,$$

где E – полная энергия системы; ε_i – энергия частицы в i–ой фазовой ячейке.

Причем Больцман явно говорит, что он рассматривает только кинетическую энергию молекул:

[82] «В действительности сам Больцман никогда не вводил величины k, а всегда пользовался газовой постоянной R (= kNA). Мейсснер предложил называть величину k постоянной Больцмана — Планка. Интересно, что Лоренц ту же величину часто называл постоянной Планка» [8, с. 133].

[83] Статистический ансамбль – система, состоящая из очень большого количества членов. Макроскопическая система молекул газа, вполне подходит под определение статистического ансамбля.

«Представим себе, что пространство заполнено многочисленными молекулами газа, каждая из которых есть просто материальная точка. Каждая молекула движется большую часть времени по прямой линии с постоянной скоростью[84]. Две молекулы начинают взаимодействовать друг с другом, только если они случайно окажутся близко друг к другу. Этот процесс, когда две молекулы взаимодействуют друг с другом, я называю соударением двух молекул» [48, с. 126].

Из этого следует, во-первых, что в отличие от энтропии Клаузиуса энтропия Больцмана описывает поведение кинетической энергии. Во-вторых, энтропия Больцмана тесно связана с теорией вероятностей.

В самом деле, энтропия Клаузиуса стремится к максимуму в силу того, что свободная энергия термодинамической системы (энергия Клаузиуса *TS* с обратным знаком), равная внутренней потенциальной энергии взаимодействия молекул, стремится к минимуму, согласно механическому принципу, что в стационарном состоянии потенциальная энергия минимальна. В тоже время не существует механического принципа о распределении кинетической энергии механической системы. В связи с этим Больцман говорит о вероятности распределения кинетической энергии молекул газа.

«Так как молекулы крайне многочисленны и движутся очень быстро, то мы можем воспринимать только усредненные величины. Закономерность этих средних величин можно сравнить с удивительным постоянством средних чисел, вводимых с помощью статистики для явлений, которые определяются совершенно не поддающимся учету взаимодействием многих факторов… Определение средних величин составляет задачу теории вероятностей. Следовательно, проблемы механической теории тепла также представляют собой задачи теории вероятностей» [48, с. 125].

Т.о. понимая, что для кинетической энергии нет механических принципов устойчивого распределения, Больцман сводит задачу распределения кинетической энергии между молекулами газа к задаче наиболее вероятного распределения. Как в последующих работах Больцмана, так и в работах Смулуховского и Эйнштейна [178] доказывается, что распределение кинетической энергии молекул газа не является обязательным, оно является наиболее вероятным. Другими словами, уравнение (7) показывает не детерминированное распределение кинетических энергий молекул газа, а наиболее вероятное.

Можно зафиксировать два принципиальных отличия «энтропии Клаузиуса» и «энтропии Больцмана». Во-первых, энтропия Клаузиуса определяет внутреннюю потенциальную энергию взаимодействия молекул, в тоже время энтропия Больцмана характеризует кинетическую энергию молекул. Во-вторых, энтропия Клаузиуса определяет потенциальную энергию молекул как определенную величину, достигающую минимального значения в

[84] По инерции, в виду отсутствия действующих потенциальных сил (Прим. Авт.)

равновесном состоянии системы и не изменяющуюся в силу механического принципа минимума потенциальной системы. А энтропия Больцмана характеризует не определенное распределение кинетической энергии, а только наиболее вероятное, которое может нарушаться и постоянно нарушается наличием флуктуаций.

Энтропия в теории информации

В теории информации нет и не может быть понятия «энергия». Уже поэтому ясно, что попытки ввести в теорию информации понятие энтропии, используя энергетические выкладки Клаузиуса, обречены на провал.

Тем не менее понятие энтропии широко используется понятие энтропии. Но в отличие от энтропии Клаузиуса, энтропия в теории информации на основе предложений Шеннона, вводится как некая величина вида

$$H = -K\sum p_i \log\ p_i\,, \qquad (3)$$

где H – некоторая положительная величина; K – положительная константа, определяющая выбор единицы измерения; p_i – вероятность i-го события.

Величина H в (3) по предложению Шеннона, называется энтропией множества вероятностей $p_1, \ldots, p_n$ [178, с. 261].

Из вышеизложенного ясно видны различия в определении энтропии. Если в термодинамике Клаузиуса энтропия – величина, характеризующая энергетическое состояние системы, то в теории информации, энтропия характеризует степень неопределенности (вероятности) событий.

Рассмотрим, каким образом Шеннон вводит понятие энтропии в теории информации.

«Предположим, что имеется некоторое множество возможных событий, вероятности которых суть $p_1, p_2, \ldots, p_n$. Эти вероятности известны, но это – все, что нам известно относительно того, какое событие произойдет. Можно ли найти меру того, насколько велик «выбор» из такого набора событий или сколь неопределенен для нас его исход?» [178, с. 259].

И Шеннон находит такую меру в виде (3) и предлагает назвать ее «энтропией», т.к. «Форма[85] величины Н оказывается такой же, как и форма энтропии, определяемой в статистической механике, где p_i – вероятность того, что система находится в ячейке i фазового пространства» [175, с. 261].

Обсуждение

Более конкретно, без ссылок на физические аналогии, понятие энтропии дано в статье А.Я. Хинчина «Если мы реализуем то испытание, возможные исходы которого описываются данной схемой А, то мы получаем тем самым

[85] Математическая (Прим. Авт.)

некоторую информацию (узнаем, какое из событий A_k действительно наступило), и неопределенность данной схемы полностью ликвидируется.

Можно таким образом, сказать, что информация, которую дает нам реализация какого-либо испытания, состоит в снятии той неопределенности, которая предшествовала этому испытанию. Чем больше была эта неопределенность, тем выше мы должны оценивать информацию, полученную нами в результате ее ликвидации. Так как неопределенность конечной схемы *A* мы условились измерять ее энтропией H(A), то количество информации, даваемое ликвидацией этой неопределенности, естественно считать возрастающей функцией величины H (A)» [170].

В приведенной цитате явно сказано, что понятие энтропии в математике является субъективным, т.к. испытания проводит субъект и информацию о результатах получает также субъект. Причем наличие или отсутствие информации никак не отражается на объективных процессах, происходящих в природных объектах. Другими словами понятие энтропии в математике является абсолютно абстрактным.

Подтверждается это следующими словами: «Выбор этой функции означает выбор той или иной шкалы для количества информации и с принципиальной точки зрения может считаться безразличным. Однако доказанные нами выше свойства энтропии показывают, что чрезвычайно удобно считать это количество информации просто пропорциональным энтропии» [170]. Т.е., выбор шкалы совершенно безразличен, но удобно считать, что шкала выражена в единицах энтропии. Этим понятие энтропии в математике принципиально отличается от понятия энтропии в физике. В физике понятие энтропии объективно и не зависит от удобства субъективного восприятия.

«Как было установлено К. Шенноном, информация *I* о системе, получаемая при наблюдении за системой, связана с происходящим при этом изменением вероятности состояния системы таким же соотношением (с точностью до знака), как и уравнение Больцмана $S = k\ lnW$. Это формальное сходство выражений для термодинамической энтропии *S* и уменьшение информации *I* («информационной энтропии» по Шеннону) привело многих авторов к необоснованному отождествлению термодинамической энтропии с «информационной энтропией», хотя последняя не является термодинамическим параметром[86]. Использование одного и того же термина (энтропия) лишь вводит в заблуждение»[43, с. 73]

Совершенно аналогичная ситуация наблюдается при рассмотрении понятия «пространство» в физике и математике. Если в физике «Пространство и время – категории, обозначающие основные формы существования материи. Пространство выражает порядок сосуществования отдельных объектов», то в математике «Пространство – это непустое множество V, для элементов которого определено сложение и умножение на действительные числа», подробно вопрос

[86] Точнее, не является физическим параметром (Прим. Авт.)

о математическом и физическом понятиях пространство разбирается в монографии авторов [95].

Выводы

1. Применяемый в современной литературе термин «энтропия» не однозначен. В действительности имеется несколько понятий, скрывающихся за однородным термином. Применение одного и того же термина к различным физическим и не физическим величинам вносит путаницу в понимание смысла термина «энтропия».
2. В термодинамике широко используется термин «энтропия», введенный Клаузиусом, получивший развитие в методе термодинамических потенциалов Гиббса и Гельмгольца. Он характеризует внутреннюю потенциальную энергию взаимодействия молекул между собой посредством дальнодействующих сил.
3. В статистической физике используется понятие энтропии, введенное Больцманом. Энтропия Больцмана, который характеризует поведение кинетической энергии молекул в отличие от энтропии Клаузиуса.
4. Понятие энтропии, введенное Шенноном в теорию информации, не имеет физического смысла, введено Шенноном исключительно на формальном сходстве математических формул, полученных в математике для марковских цепей и формулы энтропии Больцмана.

Литература

1. *J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. G. Fernández, and C. Vega* A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice. J. Chem. Phys. 122 (2005) 234511.
2. B. Barber. Resistance by Scientists to Scientific Discovery. – "Science", CXXXIV, 1961, p. 596-602.
3. *P. W. Bridgman* Water, in the liquid and five solid forms, under pressure. Proc. Am. Acad. Arts Sci. 47, 1912, 439-558.
4. Clausius, R. The Mechanical Theory of Heat – with its Applications to the Steam Engine and to Physical Properties of Bodies. London, 1867
5. S. Earnshaw. On the fluid motion so far as it is expressed by the equation of continuity // Transactions of the Cambridge Philosophical Society, Vols. 6 - 8, 1837 – 1846.
6. *D. Eisenberg and W. Kauzmann* The structure and properties of water. Oxford University Press, London, 1969.
7. Fourier Joseph. Théorie analytique de la chaleur.— Paris: Firmin Didot Père et Fils, 1822.
8. *M. J. Francis, N. Gulati and R. M. Pashley* The dispersion of natural oils in de-gassed water // J. Colloid Interface Sci.- 2006. - Vol. 299. - P. 673-677.
9. *F. Goncharov, N. Goldman, L. E. Fried, J. C. Crowhurst, I-F. W. Kuo, C. J. Mundy and J. M. Zaug* Dynamic ionization of water under extreme conditions. Phys. Rev. Lett. 94 (2005)125508.
10. Gribbin, John. Science. A History (1543-2001). L.: Penguin Books, 2003. – 648 c.
11. *L. A.Guildner, D. P. Johnson, and F. E. Jones* Vapor pressure of water at its triple point // J. Res. Nat. Bur. Stand.. - 1976. - Vol. 80A. - P. 505-521.
12. Herapath J. On the physical properties of gases // Annals of Philosophy, vol. VIII, (1816), pp. 56-60.
13. Hugoniot H. Sur la propagation du movement dans les corps. Et specialement dans les gas parfaits // J. L'Ecole polytechnique, 57, 1887; 58, 1889.
14. F. A. Lindemann, Phys. Zs. 11, 609 (1910).
15. E. Mach und P. Salcher. Photographische Fixirung der durch Prrojectile in der Luft eingeleiteten Vorgänge // Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, V. 99, Wien, 1887. 1123 s.
16. Dominik Marx Proton Transfer 200 Years after von Grotthuss: Insights from Ab Initio Simulations // ChemPhysChem. — 2006. — Vol. 7. — P. 1848—1870.
17. *L. Mercury, P. Vieillard and Y. Tardy* Thermodynamics of ice polymorphs and `ice-like' water in hydrates and hydroxides. Appl. Geochem. 16 (2001) 161-181.
18. *R. M. Pashley, M. Rzechowicz, L. R. Pashley and M. J. Francis* De-gassed water Is a better cleaning agent // J. Phys. Chem. - 2005. - Vol. 109. - P. 1231-1238.
19. *R. M. Pashley, M. J. Francis and M. Rzechowicz* The hydrophobicity of non-aqueous liquids and their dispersion in water under de-gassed conditions // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. - 2008. - Vol. 13. - P. 236-244.

20. *L. Pauling* The structure of water. В кн.: Hydrogen bonding, Ed. *D. Hadzi and H. W. Thompson*, Pergamon Press Ltd, London, 1959, pp 1-6.
21. Plücker. Fortgesetzte Beobachtungen über die elektrische Entladung in gasverdünnten Raumen. / Annalen der Physik und Chemie des Bandes CVII, p. 77.
22. Plücker. Constitution d. elektr. Spectra verschied. Gase u. Dämpfe / Annalen der Physik und Chemie des Bandes CVII, pp. 497, 638.
23. Plücker. Recurrente Ströme u. ihre Anwend, zur Darstell, v. Gasspectren / Annalen der Physik und Chemie des Bandes CXVI, 27.
24. Rankine W.J.M. On the thermodynamic theory of waves of finite longitudinal disturbance // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Vol. 160, Part II, 1870
25. Rayleigh J.S. On the Pressure developed in a Liquid during the Collapse of a Spherical Cavity // Phil. Mag. V. 34, p. 94 (1917).
26. Redlich O. On the Three-Parameter Representation of the Equation of State// Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. - 1975. - Т. 14, вып. 3.- С. 257-260.
27. Release on the pressure along the melting and the sublimation curves of ordinary water substance. IAPWS, 1993.
28. B. Schwager, L. Chudinovskikh, A. Gavriliuk and R. Boehler Melting curve of H2O to 90 GPa measured in a laser-heated diamond cell. J. Phys: Condens. Matter 16 (2004) S1177-S1179.
29. M. Song, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita and K. Aoki Infrared investigation on ice VIII and the phase diagram of dense ices. Phys. Rev. B 68 (2003) 014106.
30. G. G. Stokes. On a difficulty in the Theory of Sound // Phil. Mag. 3. 33. 1848.
31. A. Wüllner. Ueber das Spectrum des Sauerstoffs / Annalen der Physik und Chemie des Bandes 8, p. 253.
32. Wüllner. Ueber allmähliche Ueberführung des Bandenspectrums des Stickstoffs in ein Linienspcctrum / Annalen der Physik und Chemie des Bandes 8, p. 590.
33. Wüllner. Ueber die Spectra des Wasserstoffs und des Acetylens / Annalen der Physik und Chemie des Bandes 14, p. 355.
34. Wüllner. Ueber den Einfluss der Dicke und Helligkeit der strahlenden Schicht auf das Aussehen des Spectrums / Annalen der Physik und Chemie des Bandes 34, p. 647.
35. Wüllner. Ueber den allmählichen Uebergang der Gasspectra in ihre verschiedenen Formen. /Annalen der Physik und Chemie, des Bandes / 38, p. 619.
36. A. Wüllner. Ueber die Beziehung zwischen Brechungs-Exponenten des Lichts und Körperdichte; / der Annalen der Phjsik und Chemie des Bandes CXXXIII, p. 1.
37. E. A. Zheligovskaya, G. G. Malenkov Crystalline water ices. Russian Chem. Rev. 75 (2006) 57-76.

38. P. Zöllner Einige Satze aus der theoretischen Photometrie. / Annalen der Physik und Chemie, des Bandes CXXVIII, p. 46.
39. Абрамович Г.Н. Прикладная газовая динамика. В 2 ч. Ч 1. – М.: Наука. 1991. 600 с.
40. Александров А.А. Термодинамические основы циклов теплоэнергетических установок. - М.: Издательство МЭИ. 2004. 159 с.
41. Аликберова Л.Ю. Савинкина Е.В. Давыдова М.Н. Основы строения вещества. Методическое пособие. - М.: МИТХТ, 2004. / [Электронный ресурс]. http://www.alhimik.ru/stroenie/titul.htm.
42. Андреев В.Д. КРЭШ (crash) - Конфармационная кинематика ковалентной решетки алмаза при плавлении // Журнал структурной химии. 2001, т. 42, № 3. С. 486–495.
43. Базаров И.П. Термодинамика. - М.: Высшая школа. 1991. 376 с.
44. Бай Ши–и. Динамика излучающего газа. - М.: Мир. 1968. 324 с.
45. Балайка Б., Сикора К. Процессы теплообмена в аппаратах химической промышленности. - М.: Машгиз. 1962. 351 с.
46. Белоконь Н. И. Основные принципы термодинамики. - М.: Недра. 1968. 110 с.
47. Бернулли. Д. Гидродинамика, или записки о силах и движениях жидкостей. – М.: АН СССР. 1959. 552 с.
48. Больцман Л. Избранные труды. Молекулярно-кинетическая теория газов. Термодинамика. Статистическая механика. Теория излучения. Общие вопросы физики. – М.: Наука. 1984. 590 с.
49. Борн М. Атомная физика. – М.: Мир. 1965. 480 с.
50. Буховцев Б.Б., Климонтович Ю.Л., Мякишев Г.Я. Физика. Учебник для 9 класса. - М.: Просвещение. 1981. 72 с.
51. Васильев А.П., Кузнецов В.А. и др. Основы теории и расчета жидкостных ракетных двигателей. В 2 кн. Книга 2. - М.: Высшая школа. 1993. 368 с.
52. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнения состояния реальных газов. - М.-Л.: Гос. Энергетическое изд-в. 1948. 340 с.
53. Ганкин В.Ю., Ганкин Ю. В. Общая химия. XXI век. - СПб.: Химиздат. 2011. 328 с.
54. Геологический словарь. В 2 томах. Том 1. / Ред.: К. Н. Паффенгольц, Л. И. Боровиков, А. И. Жамойда и др. - М.: Недра. 1973. 942 с.
55. Герасимов Я.И. Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др. Курс физической химии в двух томах. Т.1. - М.: Химия. 1964. 624 с.
56. Глаголев К.В., Морозов А.Н. Физическая термодинамика. - М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2007. 272 с.
57. Голоушкин В. Н. Уравнение состояния идеального газа Д. И. Менделеева // УФН 45 616–621 (1951).
58. Грудинская Г. П. Распространение радиоволн. - М.: Высшая школа. 1975, 280 с.

59. Дайсон Ф., Монтролл Э. и др. Устойчивость и фазовые переходы // Ф. Дайсон, Э. Монтролл, М. Кац, М. Фишер. - М.: Мир. 1973. 370 с.
60. Детлаф А.А., Яворский Б.М., Милковская Л.Б. Курс физики. Механика. Основы молекулярной физики и термодинамики. - М.: Высшая школа. 1973. 384 с.
61. Детлаф А.А., Яворский Б.М. Курс физики. 5-е изд. - М.: ACADEMA. 2005. 720 с.
62. Докторов А.Б., Бурштейн А.И. Термодинамика. Курс лекций. – Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т. 2003. 82 с.
63. Дюгем Пьер. Физическая теория. Ее цель и строение. / Предисл. Маха. - М.: КомКнига. 2007. 328 с.
64. Еремин В.В., Каргов С.И. Кузьменко Н.Е. Реальные газы гл 1. Электронный учебник. Кафедра Физической химии МГУ [Электронный ресурс]. URL: http://www.chem.msu.su/rus/teaching/realgases/welcome.html.
65. Законы идеальных газов // Чухин И.М. Техническая термодинамика. Ч. 1. Интернет-учебник ИГЭУ кафедра ТОТ. Интернет-источник: http://ispu.ru/files/u2/book2/TD1_19-06/ttd4-1-0.htm
66. Зельдович Я. Б. Теория ударных волн и введение в газодинамику. - М.: АН СССР. 1946. 186 с.
67. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. – М.: Наука. 1966. 687 с.
68. Зигель Р., Хауэлл Дж., Теплообмен излучением. – М.: Мир. 1975. 634 с.
69. Зисман Г.А., Тодес О.М. Курс общей физики в 3-х томах. Том 1. Механика, молекулярная физика, колебания и волны. - М.: Наука. 1974. 336 с.
70. Иваницкий Г.Р., Деев А.А., Хижняк Е.П. Может ли существовать долговременная память воды? // УФН. Т. 184. № 1. 2014. С. 43-74.
71. Интернет-ресурс: http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_phase_diagram.html.
72. Интерент-ресурс: http://www.iapws.org/index.html/.
73. Интернет-ресурс: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=11598441.
74. Интернет-ресурс: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=9087575.
75. Интернет-ресурс: http://ledovydom.ru/wp-content/uploads/2015/11/ice-foto-topic-ICE-3.jpg.
76. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. - Л.: Химия. 1983. 352 с.
77. Иродов И.Е. Физика макросистем. Основные законы. - М.: Наука. 1974. 416 с
78. Иродов И.Е. Квантовая физика. Основные законы. - М.: Бином. 2001. 272 с.
79. Истомин В.А. Показатели изоэнтропы реального газа: особенности их применения в термогазодинамике // Журнал физической химии. 1998, том 72. С. 409-415.

80. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. - М.: Наука. 1964. 488 с.
81. Каплун А.Б., Кидяров Б.И., Мешалкин А.Б., Шишкин А.В Термическое уравнение состояния реальных газов для широкой области параметров состояния, включая критическую область // Теплофизика и аэромеханика. 2008, том 15, № 3. С. 383–393.
82. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. - М.: Наука. 1976. 480 с.
83. Киреев В.Л. Краткий курс физической химии. - М.: Химия. 1969. 640 с.
84. Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. - М.: Издательство МЭИ. 2008. 496 с.
85. Клаузиус Р. Механическая теория тепла - В кн.: Второе начало термодинамики. / Под. ред. А.К. Тимирязева. - М.-Л. 1934. 312 с.
86. Кочетков А.В., Федотов П.В. Вывод формулы связи энергии и частоты в макро- и микромеханике // Интернет-журнал «Науковедение». 2014. № 3. URL: http://naukovedenie.ru_90TVN314.
87. Кочетков А.В., Федотов П.В. Интерпретация опытных данных по сжимаемости газов при различных условиях. Атомно-фотонный газ // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 8, №2 (2016) http://naukovedenie.ru/PDF/130TVN216.pdf.
88. Кочетков А.В., Федотов П.В. Необходимые дополнения к теории реальных газов // Интернет-журнал «Науковедение». 2016. Том 8. №2. URL: http://naukovedenie.ru/PDF/104TVN216.pdf.
89. Кочетков А.В., Федотов П.В. О догматах веры в естественных и точных науках // Новая наука: современное состояние и пути развития. Ч. 1. Стерлитамак: РИЦ АМИ. 2015. 240 с.
90. Кочетков А.В., Федотов П.В. О соотношении методов расчета движения планет по Птолемею и Кеплеру (часть 1) // Интернет-журнал «Науковедение» URL: http://naukovedenie.ru/PDF/143TVN415.pdf.
91. Кочетков А.В., Федотов П.В. О соотношении методов расчета движения планет по Птолемею и Кеплеру (часть 2) // Интернет-журнал «Науковедение» URL: http://naukovedenie.ru/PDF/20TVN515.pdf.
92. Кочетков А.В., Федотов П.В. О соотношении методов расчета движения планет по Птолемею и Кеплеру (часть 3) // Интернет-журнал «Науковедение» URL: http://naukovedenie.ru/PDF/21TVN515.pdf.
93. Кочетков А.В., Федотов П.В. Об излучении атомов и молекул. // Техническое регулирование в транспортном строительстве, № 4(18), 2016 [Электронный ресурс]. URL:. URL: http://trts.esrae.ru/pdf/2016/4(18)/7.doc.
94. Кочетков А.В., Федотов П.В. Полная классификация моделей идеального газа // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 9, №5 (2017) https://naukovedenie.ru/PDF/01TVN517.pdf.
95. Кочетков А.В., Федотов П.В. Проблемы гармонизации радикальных противоречий в аксиоматике естественных наук. - М.: Машиностроение, 2015. 320 с.

96. Кочетков А.В., Федотов П.В. Расширение понятия «идеальный газ» // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 9, №4 (2017) http://naukovedenie.ru/PDF/29TVN417.pdf.
97. Кочетков А.В., Федотов П.В. Уточнение перечня базовых параметров термодинамического состояния газа // Интернет-журнал «Науковедение». 2016. Том 8. №2. URL: http://naukovedenie.ru/PDF/103TVN216.pdf.
98. Кочетков А.В., Федотов П.В. Фазовая диаграмма воды // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 8, №4 (2016) http://naukovedenie.ru/PDF/38TVN416.pdf.
99. Кочетков А.В., Федотов П.В. Энергия фотона или энергия излучений: уточненный вид формулы А. Эйнштейна // Интернет-журнал «Науковедение» Том 7, №6 (2015) http://naukovedenie.ru/PDF/71TVN615.pdf (доступ свободный).
100. Кричевский И.Р. Понятие и основы термодинамики. - М.: Химия. 1970. 440 с.
101. Крушев А. А. и др. Анализ квантовых механизмов в термодинамике, при формировании интенсивностей спектров, эволюции нуклидов в Метагалактике. / А.А.Крушев, Д.А.Крушев, Дм.А.Крушев, Н.И.Славщик, П.А.Крушев. - Минск: Четыре четверти, 2010. 60 с.
102. Кубо Р. Термодинамика. – М.: Мир. 1970. 304 с.
103. Кун Т. Структура научных революций. - М.: Прогресс. 1977. 300 с.
104. Кунин Т. Температура. - М.: Мир. 1985. 448 с.
105. Курант Р., Фридрихс К. Сверхзвуковое течение и ударные волны. - М.: Изд-во Иностранной литературы. 1950. 427 с.
106. Кутателадзе С.С., Основы теории теплообмена. - М.: Атомиздат. 1979; 416 с.
107. Лавров Л.И., Круковский О.Н., Марков А.В., Томильцев Е.А. Техническая термодинамика. – СПб. : СПбГТИ(ТУ). 2009. 116 с.
108. Лакатос И. Фальсификация и методология научно-исследовательских программ. - М.: Медиум. 1995. 235 с.
109. Лальена Рохо. Наука. Величайшие теории: выпуск 31; Физике становится тепло. Лорд Кельвин. Классическая термодинамика. – М.: Де Агостини. 2015. – 160 с.
110. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. - М.: Наука, 1976. 584 с.
111. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Гидродинамика. - М.: Наука. 1986. 736 с.
112. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Том. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория). - М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. 1989. 768 с.
113. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. т. IX. Теория конденсированного состояния. - М.: Наука, 1978. 448 с.
114. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. т. X. Физическая кинетика. - М.: Наука. 1979. 528 с.

115. Лауэ М. История физики. - М.: Изд. Технико-теоретической лит-ры. 1956, 231 с.
116. Левич В.Г., Вдовин Ю.А., Мямлин В.А. Курс теоретической физики. Том 2. Квантовая механика, квантовая статистика и физическая кинетика. - М.: Наука. 1971. 936 с.
117. Леше А. Физика молекул. - М.: Мир. 1987. 232 с.
118. Ломоносов М.В. Избранные произведения в двух томах. Т. 1. – М.: Наука. 1986. 536 с.
119. Ломоносов М.В. Размышления об упругости воздуха // М.В. Ломоносов Избранные произведения в двух томах. Т. 1. - М.: Наука. 1986.
120. Ломоносов М.В. Прибавление к размышлениям об упругости воздуха // М.В. Ломоносов Избранные произведения в двух томах. Т. 1. - М.: Наука. 1986.
121. Мануйлов А. В., Родионов В. И. Основы химии. Интернет-учебник. [Электронный ресурс]. URL: http://www.hemi.nsu.ru/index.htm.
122. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. - М.: Высшая школа. 1981. 400 с.
123. Межмолекулярное взаимодействие // Большая советская энциклопедия. — М.: Советская энциклопедия. 1969-1978.
124. Модельные представления о реальных газах // Еремин В.В., Каргов С.И., Кузменко Н.Е. Реальные газы. Интернет-ресурс: http://www.chem.msu.su/rus/teaching/realgases/chap2%283%29.html.
125. Мучник Г. Ф., Рубашов И. Б., Методы теории теплообмена [ч. 2] -Тепловое излучение. - М., 1974. 288 с.
126. Наноматериалы и нанотехнологии // Под ред. В.Е. Борисенко и Н.К. Толочко. - Минск: - «Издательский центр БГУ». 2008. 372 с.
127. Овсянников Л.В. Лекции по основам газовой динамики. Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований. 2003 336 с.
128. Окунь Л.Б. Понятие массы (Масса, энергия, относительность) (Методические заметки) // УФН. 1989. Т. 158. С. 511–530.
129. Открытая физика. Учебник. Интернет-ресурс: http://physics.ru/textbook/chapter3/section/paragraph4/.
130. Оцисик М.Н. Сложный теплообмен. - М.: Мир. 1976. 616 с.
131. Очерк по истории статистической механики и термодинамики (С 1575 по 1980 г.) // Интернет-источник: http://stat.phys.spbu.ru/History/statmech.htm.
132. Паташинский А.Э., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. - М.: Наука. 1982. 382 с.
133. Поль Р.В. Механика, акустика и учение о теплоте. - М.: Из-во Технико-теоретической лит-ры. 1957. 484 с.
134. Поппер Карл Р. Объективное знание. Эволюционный подход. - М.: Эдиториал УРСС. 2002. 384 с.
135. Путилов К.А. Курс физики. В трех томах. Том I. Механика. Акустика. Молекулярная физика. Термодинамика. - М.: Физматгиз. 1963. 560 с.
136. Рейф Ф. Берклеевский курс физики. Том 5. Статистическая физика. - М.: Наука, 1972. 320 с.

137. Рид. Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. - Л.: Химия. 1971. 704 с.
138. Риман Б. Распространение плоских волн конечной амплитуды // Риман. Б. Сочинения. - М.: ОГИЗ. 1948. 543 с.
139. Российский энциклопедический словарь. Кн. 1. // Бородулин В.И., Прохоров А.М. Горкин А.П., Карев В.М. - М.: Большая Российская энциклопедия, 2001. 1023 с.
140. Рубцов Н. А., Теплообмен излучением в сплошных средах. - Новосиб.: Наука. Сиб. отд-ние 1984. 278 с.
141. Рухадзе А.А. События и люди (1948 – 2010) – М.: Научтехлитиздат. 2005. 222 с.
142. Савельев, И.В. Курс общей физики. Том I. Механика, колебания и волны, молекулярная физика. - М.: Наука. 1970. 511 с.
143. Савельев И.В. Курс общей физики. Том 3. Оптика, атомная физика, физика атомного ядра и элементарных частиц. - М.: Наука. 1970. 573 с.
144. Савельев И.В. Курс общей физики. Т. 3. Молекулярная физика и термодинамика. – М.: Астрель. 2001. Т. 3. 208 с.
145. Свойства и процессы рабочих тел и материалов атомной энергетики - Интерактивный справочник Александрова А.А., Орлова К.А., Очкова В.Ф. [Электронный ресурс]. URL: http://twt.mpei.ac.ru/tthb/npp/
146. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Механика. Т. I. - М.: Наука. 1979, 520 с.
147. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Том II. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Наука, 1990. 591 с.
148. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Атомная физика. Т. V. ч. 1. - М.: Наука. 1986. 426 с.
149. Спэрроу Э.М., Сесс Р.Д. Теплообмен излучением. - Л.: Энергия. 1970. 296 с.
150. Степанов, Б. История великого закона. – М.: Молодая гвардия. 1949. 271 с.
151. Стишов С.М. Плавление при высоких давлениях // УФН 96 11 467 - 496 (1968).
152. Стишов С.М. Термодинамика плавления простых веществ // УФН 114 1 3 – 40 (1974).
153. Строение твердых, жидких и газообразных тел. // Интернет-ресурс: http://edufuture.biz/index.php?title=Строение_твердых,_жидких_и_газообразных_тел.
154. Стулов В.П. Лекции по газовой динамике. – М.: Физматлит. 2004. 192 с.
155. Таблицы физических величин. Справочник / под. ред Кикоина И.К. - М.: Атомиздат. 1976. 1008 с.
156. Термодинамические свойства гелия / В.В.Сычев, А.А.Вассерман, А.Д.Козлов, Г.А.Спиридонов, В.А.Цымарный; ГСССД. - М.: Изд-во стандартов. 1984. 320 с.
157. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Л.В.Гурвич, И.В.Вейц, В.А.Медведев и др. Т. 1. Кн. 1. - М.: Наука. 1978. 496 с.

158. Тер-Хаар Д. К истории статистики фотонов // Успехи физических наук. 1969. Том 99, вып. 1. С. 129-140.
159. Техническая термодинамика, 2-е изд. / Под ред. В.И.Крутова. - М.. Высшая школа. 1981. 439 с.
160. Трофимова Т. И. Курс физики: Учеб. пособие для вузов. - М.: Высш. шк. 1990. 478 с.
161. Уленбек Г.Е. // УФН, т.102, вып 2. 1971. С. 275–318.
162. Уравнение Ван дер Ваальса//Еремин В.В., Каргов С.И., Кузьменко Н.Е. Реальные газы. Интернет-учебник М.: 1998. Химический факультет МГУ, каф. Физхимии. Интернет-источник: http://www.chem.msu.su/rus/teaching/realgases/chap1%283%29.html#3.
163. Федотов П.В., Кочетков А.В. Молекулярная кинетически-потенциальная модель идеального газа // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 9, №3 (2017) http://naukovedenie.ru/PDF/63TVN317.pdf.
164. Фигуровский Н.А. Открытие элементов и происхождение их названий. – М.: Наука. 1970. 208 с.
165. Физическая энциклопедия, т. 2: Добротность - Магнитооптика. – М.: Сов. энцикл. 1990. 703 с.
166. Философский энциклопедический словарь / акад. Ан СССР Л.Ф. Ильичев, акад. АН СССР П.Н. Федосеев, д.ф.н. С.М. Ковалев, д.ф.н. В.Г. Панов. М.: Сов. энциклопедия. 1983. 840 с.
167. Фейерабенд П. Избранные труды по методологии науки. – М.: Прогресс. 1986. 542 с.
168. Фок В.А. Принципиальное значение приближенных методов в теоретической физике // УФН 16 1070-1083 (1936).
169. Фриш С.А., Тиморева А.В. Курс общей физики. Т. 1. Физические основы механики. Молекулярная физика. Колебания и волны. - М.: Гос. Изд. Физ-мат литературы. 1962. 467 с.
170. Хинчин А. Я. Понятие энтропии в теории вероятностей // Успехи математических наук, 1953, том 8, выпуск 3(55). С. 3–20.
171. Черный Г.Г. Газовая динамика - М.: Наука. 1988. 424 с.
172. Черный Г.Г. К истории развития представления о разрывных движениях газов и жидкостей // АМГД, 2003, № 2.
173. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии. [Электронный ресурс]. URL: http://www.xumuk.ru/organika/27-1.html.
174. Чухин И.М. Техническая термодинамика. Ч. 1. Электронный учебник. ИГЭУ кафедра ТОТ [Электронный ресурс]. URL: http://ispu.ru/files/u2/boo.
175. Шеннон К. работы по теории информации и кибернетике. – М.: Изд-во Иностранной литературы. 1963. 829 с.
176. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. - М.:, Энергия. 1977. 248 с.
177. Эйнштейн А. Собрание научных трудов в 4-х томах. Т. 1. – М.: Наука. 700 с.

178. Эйнштейн А., Смолуховский М. Броуновское движение. Сб. ст., – М.-Л. 1936. 608 с.
179. Электронный учебник по химии. Интернет-ресурс: // http://www.alhimik.ru/teleclass/glava4/gl-4-2.shtml.
180. Электронный учебник. Физика. Часть 1. Молекулярно-кинетическая теория. 3.3. Уравнение состояния идеального газа. Изопроцессы. [Электронный ресурс]. URL: http://multiring.ru/course/physicspart1/content/chapter3/section/paragraph3/theory.html#.WJzI5MXWC1s.
181. Юхневский П.И., Широкий Г.Т. Строительные материалы и изделия. – Мн.: Технопринт, 2004. 476 с.

Кочетков Андрей Викторович, **Федотов** Петр Викторович

Молекулярно-фотонная теория газов

Монография издана в авторской редакции

Главный редактор – Кирсанов К.А.

Вёрстка – Кирсанов К.К.

Ответственный за выпуск – Алимова Н.К.

Научное издание

Системные требования:
Системные требования: IBM PC с процессором Pentioum 2; ОЗУ 128 Мб; операц. система Windows XP; программа Adobe PDF Reader; CD-ROM дисковод, мышь.

Режим доступа: http://izd-mn.com/PDF/09MNNPM18.pdf, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус., англ.

ООО «Издательство «Мир науки»

«Publishing company «World of science», LLC

Адрес:

Юридический адрес — 127055, г. Москва, пер. Порядковый, д. 21, офис 401.

Почтовый адрес — 127055, г. Москва, пер. Порядковый, д. 21, офис 401.

http://izd-mn.com

ДАННОЕ ИЗДАНИЕ ПРЕДНАЗНАЧЕНО ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ПУБЛИКАЦИИ НА ЭЛЕКТРОННЫХ НОСИТЕЛЯХ