

ИСТОРИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

Выпуск

X

Ф И З И К А

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ПЕРСОНАЛИИ

М. Н. СВИРИДОНОВ

РАЗВИТИЕ ПОНЯТИЯ ЭНТРОПИИ В РАБОТАХ Т. А. АФАНАСЬЕВОЙ-ЭРЕНФЕСТ

Как известно, середина XIX столетия знаменуется фундаментальными исследованиями в области термодинамики. Именно в этот период было установлено первое начало термодинамики, а второе начало приобрело современную формулировку и наряду с первым получило математическое выражение.

В 1854 г. Клаузиус ввел понятие энтропии и писал о нем в дальнейшем следующим образом: «Если в некотором обратимом круговом процессе мы разделим каждый поглощаемый изменяющимся телом (положительный или отрицательный) элемент количества теплоты на абсолютную температуру поглощения и полученное таким образом дифференциальное выражение проинтегрируем для всего кругового процесса, то значение интеграла равняется нулю» [1]. Для необратимых круговых процессов $\oint \frac{dQ}{T} < 0$ [2, 3]. Распространение второго закона термодинамики на необратимые процессы было завершающим шагом в установлении основ термодинамики.

Отношение к этой только что возникшей области физических наук было противоречивым. Если первое начало термодинамики после того как был признан закон сохранения энергии не встречало возражений и вполне гармонировало с принятыми общими взглядами на природу, то иначе отнеслись физики ко второму началу, особенно в связи с распространением его на необратимые процессы — новый закон утверждал неизвестную до сих пор односторонность протекания всех реальных процессов.

Естественно, что вследствие этого второе начало термодинамики, распространенное на необратимые процессы, не могло не встретить возражений ряда физиков. Это видно, например, из слов Хвольсона: «Для обратимых круговых процессов интеграл несомненно равен нулю, но не существует общего строгого доказательства того, что для необратимых круговых процессов интеграл всегда должен быть отрицательным. По этому вопросу существует обширная литература, из которой укажем только интересную статью Carvallo (1899). Совершенно строго доказано, что интеграл $\oint \frac{dQ}{T}$ не может быть больше

нуля. Во многих сочинениях можно найти доказательства того, что при необратимых процессах этот интеграл должен быть меньше нуля, но эти доказательства не представляются убедительными» [4].

В докладе на съезде естествоиспытателей в 1901 г. В. А. Михельсон говорил: «Живо вспоминается мне первое после смерти Клаузиуса заседание Берлинского физического общества в 1889 г., на котором мне пришлось присутствовать в качестве гостя. В речи, посвященной научным заслугам Клаузиуса, Гельмгольц особенно подчеркнул, что почти исключительно Клаузиусу мы обязаны тем, что знаем о втором законе термодинамики, но тут же добавил, что все же мы должны сознаться, что, несмотря на исследования Клаузиуса, мы еще очень далеки от полного понимания этого закона» [5].

Таким образом, ряд важных вопросов, касающихся самых основных положений термодинамики, все еще оставался нерешенным до конца. Это относилось прежде всего к фундаментальной проблеме обоснования принципа возрастания энтропии. Действительно, классическое обоснование понятия энтропии, сформулированное в работах Клаузиуса [6] и Томсона [7], не могло считаться достаточно совершенным и исчерпывающим. Принципиальным недостатком этих работ было то, что понятие энтропии формулировалось лишь как непосредственное обобщение опыта. При этом не была достаточно исследована связь общей математической формулировки понятия энтропии с основными свойствами таких термодинамических величин, как количество теплоты, температура и т. п.

Как впервые показал выдающийся австрийский физик Больцман [8] и несколько позже русский физик Пирогов [9, 10, 11], наиболее глубокий и всесторонний анализ, а также точные границы применимости понятия энтропии могут быть получены лишь на основании статистического метода. Статистическая трактовка понятия энтропии подорвала представление о незыблемости принципа возрастания энтропии. Если учесть, что понятие необратимости во многих формулировках определения энтропии рассматривали как сущность второго начала, то статистическая трактовка понятия необратимости должна была вызвать известную настороженность к содержанию принципа возрастания энтропии.

Исторически в процессе обоснования второго начала Клаузиус не различал принцип существования энтропии и принцип возрастания энтропии (понятие необратимости). Развитие специальных применений второго начала значительно опередило ту работу, которую необходимо было провести над теоретическими и логическими основами понятия энтропии. Клаузиус сформулировал понятие энтропии для квазистатических и нестатических процессов в виде одного принципа. Дальнейшие исследования показали, что утверждение о существовании интегрирующего множителя для dQ и утверждение о неуклонном возрастании энтропии при реальных адиабатических процессах не являются тождественными и для полного понимания второго начала их необходимо расчленить.

Возражения против классического обоснования понятия энтропии, данного Клаузиусом, а затем и статистического толкования энтропии, проведенного Больцманом, можно разбить на три группы.

Во-первых, это возражения, связанные с негативным отношением к физическому содержанию принципа, вызванные главным образом ошибочным его пониманием (Рэнкин, Гирн, Тэт, Эттинген, Пикте и др.). Исторически эти возражения не сыграли никакой роли в развитии понятия энтропии и были сравнительно легко преодолены.

Во-вторых, это возражения, связанные с критическим анализом исходных посылок и методов доказательства (Пирогов, Шиллер, Каратеодори, Афанасьева-Эренфест и др.). Исторически эти возражения сыграли важную роль в установлении аксиоматического обоснования понятия энтропии.

В-третьих, это возражения, связанные со скептическим отношением к теории Больцмана и даже ее отрицанием (Цермело, Пуанкаре, Оствальд, Мах, Лошмидт, Барбэри, Бриллюен, Липпманн и др.). Критический анализ H -теоремы Больцмана способствовал развитию исторического процесса раскрытия статистического смысла понятия энтропии, уяснению наиболее глубоких идей Больцмана, составивших фундамент его статистической теории.

Наличие большого числа формулировок, многочисленные попытки по-новому изложить второе начало, дискуссии о самом его содержании указывали на внутреннюю неудовлетворенность его логическим построением, а возможно, и самим его содержанием.

Важная роль в решении этих вопросов принадлежит Афанасьевой-Эренфест. Развитие статистических и аксиоматических представлений и применение их для объяснения понятия энтропии составляют центральную проблему всего научного творчества Афанасьевой-Эренфест, поставившей перед собой задачу найти логическое обоснование второго начала, понятия энтропии, принципа ее возрастания.

С 1906 г. начали публиковаться работы Афанасьевой-Эренфест [12, 13, 14, 15, 16], написанные совместно с П. Эренфестом, в которых развивались идеи Больцмана о статистическом характере понятия энтропии. В работе «К вопросу о кинетическом толковании необратимых процессов» [17] она пишет: «Л. Больцман своей знаменитой H -теоремой дал математическую формулировку этому кинетическому толкованию (принципу возрастания энтропии — *М. С.*) и притом такую, которая, по крайней мере в принципе, охватывает все необходимые процессы материальных тел. Однако, когда, благодаря математической формулировке, точно были выяснены принципы кинетического толкования необратимых процессов, обнаружилось непреодолимое, по-видимому, трудности. Это в самом же начале вызвало полемику, которую до сих пор нельзя считать законченной, так как до последнего времени одни из критиков¹ продолжали относиться к теории Больцмана скептически или даже вполне отрицательно, другие же вполне с нею соглашались, но при этом, в сущности, только обходили упомянутые трудности, не разрешая их вполне отчетливо. Между тем вся постановка вопроса является чрезвычайно интересной и притом не только с физической, но и с чисто логической точки зрения... Таким образом, мы совершенно оставим в стороне физическую сторону вопроса и займемся исключительно логической его разработкой».

Напомнив вывод функции H на весьма простом примере, Афанасьева-Эренфест отмечает, что истинные данные, определяющие механическое состояние системы (координаты и скорости каждой молекулы), заменяются наименее вероятными. В результате для δH получается существенное отрицательное выражение, свидетельствующее о неуклонном стремлении величины H к некоторому минимальному значению. Это последнее достигается при некотором определенном, так называемом максвелловском распределении скоростей, при котором δH становится равным нулю. Это составляет сущность H -теоремы Больцмана.

¹ В их числе Афанасьева-Эренфест называет имена Цермело, Пуанкаре, Оствальда, Маха, Барбэри, Бриллюена, Липпмана и др.

Затем Афанасьева-Эренфест формулирует несколько понятий, таких, как фаза системы, фаза скоростей, фаза, сопряженная данной, механическая обратимая система и др. Функция H вполне определяется фазой системы. Однако одно и то же значение H отвечает, вообще говоря, многим различным фазам. Так, например, H не изменится, если две молекулы обменяются ролями. Величина H не изменится, если данная фаза перейдет в сопряженную. Из этих замечаний вытекают два важных следствия:

а) если функция H при некотором движении системы убывает, то при обратном движении она возрастает;

б) если некоторое движение приводит систему к первоначальной фазе или, по крайней мере, к фазе, близкой к первоначальной, и если при этом H не остается все время постоянной, то, несомненно, часть движения протекает с возрастанием H .

Теперь нетрудно сформулировать те два возражения против H -теоремы, которые с логической точки зрения играют наиболее существенную роль. Первое принадлежит Лошмидту [18] и заключается в том, что всякая система, силы которой зависят только от конфигурации (и не зависят, например, от скоростей), есть механически обратимая система. Кинетическая теория газов в самых общих случаях оперирует с силами, зависящими только от конфигурации. Поэтому всякая модель Больцмана представляет обратимую систему.

H -теорема претендует доказать односторонность всякого движения механической системы, состоящей из достаточно большого числа молекул, и поэтому всякое ограничение начальных условий лишает ее той общности, при которой она только и может иметь значение для физики. Поэтому она обнимает как прямые, так и обратные движения. А этому противоречит замечание а).

Второе возражение принадлежит Цермело [19]. Цермело ссылается на теорему Пуанкаре, по которой система, удовлетворяющая некоторым условиям (силы ее должны иметь потенциал, состояние ее вполне определяется конечным числом координат и скоростей, а координаты и скорости каждого ее элемента — заключены между конечными пределами), может совершать только или периодическое или квазипериодическое движение, т. е. или она через конечные промежутки времени возвращается к тем самым фазам, которые она прошла, или через достаточно долгий, но конечный промежуток времени она подойдет к ним сколь угодно близко. Так как всякая модель Больцмана удовлетворяет названным условиям, то к ней теорема Пуанкаре вполне применима. А этому противоречит замечание б).

Таким образом, Лошмидт указал, что всегда можно вообразить такие движения любой данной системы, которые противоречат H -теореме, а Цермело — что всякое движение системы в некоторой значительной части противоречит ей.

Больцману [20] удалось показать на одном простом примере, взятом из области чистой теории вероятностей, что логически последовательное применение теории вероятностей нисколько не противоречит результату Цермело: функция, в своих изменениях следующая законам теории вероятностей, необходимо должна от времени до времени возвращаться к каждому, принятому уже один раз, значению, потому что вероятность таких значений отлична от нуля. Вместе с тем, Больцман разъяснил, что H -теорема дает формулу для изменения H , которая, очевидно, не может быть верна во всякий момент времени, так как она не принимает в расчет всех возможных значений для числа ударов молекул, но которая, однако, является наименее вероятнейшей, т. е. оправды-

вается «подавляюще часто», так как эта формула получается при подстановке наимвероятнейшего числа ударов. Таким образом, новая формулировка *H*-теоремы одновременно приписывает функции *H* два свойства: квазипериодичности и преимущественного убывания.

С первого взгляда эти два свойства кажутся несовместимыми. В самом деле, представим себе кривую, графически представляющую *H*, как функцию времени. Если ордината *H* от времени до времени возвращается к прежним значениям, то она должна попеременно убывать и возражать и у кривой будет столько же восходящих, сколько нисходящих склонов, и неясно, каким образом может на ней обнаружиться преимущественное убывание. Если начать с того, что кривая преимущественно опускается, то невозможным кажется, чтобы редкие и незначительные уклонения от наимвероятнейшего закона изменения функции могли снова привести ее к тому значению, от которого она так много и часто отклонялась в сторону убывания.

Рассматривая пример из чистой теории вероятностей, Афанасьева-Эренфест показывает, что оба названных свойства представляют логические следствия из одних и тех же оснований теории вероятностей и находит функцию, которая явно совмещает оба эти свойства — квазипериодичности и преимущественного убывания.

Здесь Афанасьева-Эренфест использует и обобщает идею Больцмана, высказанную им против критиков *H*-теоремы². Она рассматривает опыт с *N* шарами, пронумерованными от 1 до *N*: *n* из этих шаров лежат в урне *A*, а остальные *N* — *n* в урне *B*. Кроме того, таким же числом пронумерованных билетов наполняется ящик. Далее из этого ящика вынимается билет и сейчас же кладется обратно. При этом шар с номером, равным номеру вынутого билета, перекладывается из одной урны в другую.

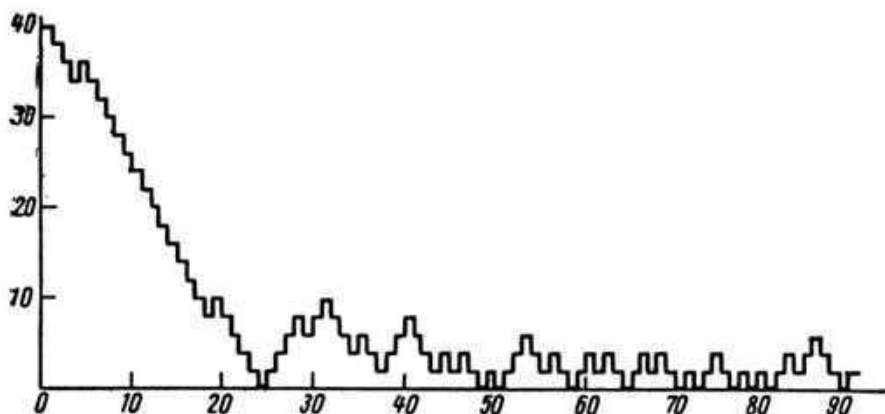


Рис. 1.

Если мы построим график, такой, что по оси абсцисс будем откладывать число испытаний, а по оси ординат разность

$$\Delta = |n - (N - n)| = |2n - N|,$$

то получим кривую, аналогичную *H*-кривой Больцмана. Кривая будет иметь ступенчатый характер, причем на достаточно большом удалении от начала кривой, чем выше будет ступенька, тем реже она будет

² См. L. Boltzmann, Wissenschaftliche Abhandlungen. B. III, S. 533, а также Б. И. Спасский. История физики, ч. II. Изд-во МГУ, 1964, стр. 72.

встречаться (рис. 1). В результате указанных обстоятельств более вероятным будет попасть на максимум кривой, нежели пересечь ее восходящую либо нисходящую часть, т. е. на точку данной кривой, после которой она идет в направлении уравнивания числа шаров в обеих урнах.

Следовательно, будет выполняться два условия. Во-первых, односторонность течения процессов наиболее вероятна, а во-вторых, квазипериодичность данного процесса, т. е. повторяемость во времени любого из расположения шаров в урнах, в том числе и начального.

Таким образом, Афанасьева-Эренфест, развивая идеи Больцмана, показывает, что изменение функции H , зависящей от процесса, подчинено исключительно законам теории вероятностей, и доказала, что если и есть в теории Больцмана какие-либо внутренние логические противоречия, то они не обнаружены ни Лошмидтом, ни Цермело.

В основе кинетической теории газов лежат два принципа, которые нередко считаются противоречащими друг другу. С одной стороны, допущение детерминизма явлений внутри газа (газ рассматривается как система очень большого числа абсолютно упругих молекул, движущихся по законам классической механики). Согласно этому предположению, состояние газа, предоставленного самому себе, вполне определено для любого момента времени его начальным состоянием, т. е. положением и скоростями всех его частиц в какой-нибудь один определенный момент. С другой стороны, применение формул, заимствованных из теории вероятностей.

Часто высказывалось убеждение, что о теории вероятностей имеет смысл говорить только при наличии элемента случайности. Такое убеждение поддерживалось и самими авторами работ по кинетической теории газов, которые, введя какую-нибудь формулу из теории вероятностей, полагали сходство явлений внутри газа с так называемыми случайными явлениями, с которыми оперирует теория вероятностей. В своей крайней форме это положение выражалось так: теория вероятностей может оправдываться только там, где нет полного знания. При этом такую субъективную неспособность точно предсказать, как будет проходить явление, смешивали с отсутствием детерминизма.

Принципиальный шаг в разработке этого вопроса был сделан Афанасьевой-Эренфест в работах «On a misconception in the probability theory of irreversible processes», «On the use of the notion probability in the physics», «К вопросу о применении теории вероятностей к закономерным явлениям» [21, 22, 23], а также в работах Пуанкаре [24] и Смолуховского [25]. В последней из указанных работ она пишет: «Нелогичностью комбинации детерминизма с теорией вероятностей многие склонны объяснить противоречия, возникающие при развитии кинетической теории газов... Представляется поэтому желательным выяснить принципиально роль и права теории вероятностей в применении к закономерным явлениям, а также значение, которое при этом имеет элемент «случайности» [23].

Афанасьева-Эренфест рассматривает пример из кинетической теории газов, придуманный П. С. Эренфестом [15]. Изложим его вкратце.

Представим себе бесконечную плоскость и на ней бесчисленное множество равных между собой квадратов, на которые мы налагаем следующие условия: они укреплены в плоскости неподвижно; они все совершенно одинаково ориентированы, а именно у всех диагонали направлены горизонтально и вертикально; они распределены по всей плоскости беспорядочно, однако так, что на каждую достаточно большую единицу плоскости приходится их более или менее поровну.

В той же плоскости представим себе очень большое, но конечное число материальных точек — «молекул», которые могут свободно двигаться по всей плоскости, за исключением тех пространств, которые лежат внутри названных квадратов, при встрече с одной из сторон квадрата они претерпевают абсолютно упругий удар и, кроме этого, никакие другие силы на них не действуют и друг для друга они проницаемы. Положим, что в некоторый момент молекулы занимают совершенно произвольные места в плоскости и имеют все одну и ту же скорость c , а направление как раз параллельно одной из диагоналей квадратов. Для большей определенности скажем, что все молекулы движутся слева направо.

Если определенная таким образом механическая система при указанных начальных условиях будет предоставлена самой себе, то через некоторый промежуток времени δt некоторые из молекул успеют удариться о квадраты, вследствие чего изменят свое направление и начнут

двигаться благодаря выбранной ориентировке квадратов или снизу вверх, или сверху вниз. Через некоторое время часть из этих молекул снова ударится о квадраты и при этом начнет двигаться или справа налево, или слева направо. Следовательно, в нашей системе появятся четыре различных направления движения. Будем называть молекулами 1 типа, которые движутся слева направо; 2 типа — те, которые движутся снизу вверх; 3 типа — сверху вниз; 4 типа — справа налево. Других типов ни при каком продолжении движения (благодаря выбранным начальным условиям) в этой системе появиться не может. Обозначим число молекул 1, 2, 3, 4 типов в некоторый момент соответственно f_1, f_2, f_3, f_4 . Эти числа будут с течением времени изменяться.

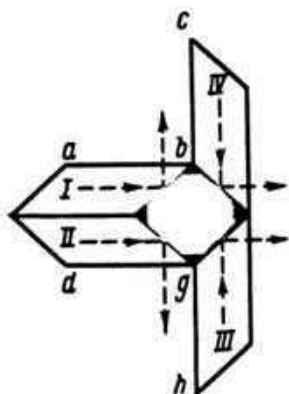


Рис. 2.
 $ab = bc = dg = gh = cd$

Число f_1 изменяется вследствие четырех различных категорий ударов: к первой категории отнесем удары, переводящие молекулы 1 типа в молекулы 2 типа; ко второй категории — удары, переводящие молекулы 1 типа в молекулы 3 типа; к третьей категории — удары, переводящие молекулы 2 типа в молекулы 1 типа; к четвертой категории — удары, переводящие молекулы 3 типа в молекулы 1 типа.

Первые две категории ударов уменьшают число f_1 (и увеличивают числа f_2 и f_3); вторые две категории увеличивают число f_1 (и уменьшают числа f_2 и f_3).

Рассмотрим теперь, сколько ударов названных категорий произойдет в течение δt о квадрат A . Удары первой категории дадут все те молекулы 1 типа, которые в начале промежутка времени δt лежат внутри параллелограмма I, основание которого ab равняется произведению скорости молекул c на величину δt (рис. 2).

Удары второй категории дадут молекулы 1 типа, лежащие в первый момент внутри параллелограмма II, у которого основание $dg = c \cdot \delta t$. Удары третьей категории дадут молекулы 2 типа, лежащие внутри параллелограмма III, у которого основание $gh = c \cdot \delta t$, наконец, удары четвертой категории дадут все молекулы 3 типа, лежащие внутри параллелограмма IV, основание которого $bc = c \cdot \delta t$.

Для дальнейших выводов, очевидно, необходимо знать числа всех

таких молекул и притом для всех квадратов. Поэтому предполагается, что результат будет достаточно точным, если вместо истинного распределения молекул в плоскости брать наимвероятнейшее, а именно такое, что N_{Ii} , число молекул i типа, приходящееся на все параллелограммы вида I, относится к общему числу f_i молекул этого типа, как полная площадь этих параллелограммов ко всей свободной для молекул площади, т. е. $N_{Ii} = k \cdot \delta t \cdot f_i$ ($i = 1, 2, 3, 4$).

Точно так же

$$N_{III} = k' \delta t \cdot f_i,$$

$$N_{III} = k'' \delta t \cdot f_i,$$

$$N_{IVi} = k''' \delta t \cdot f_i,$$

где $k \delta t$, $k' \delta t$, $k'' \delta t$, $k''' \delta t$ — отношения площадей параллелограммов вида I, II, III, IV ко всей свободной для молекул площади. Так как площади всех параллелограммов равны между собой, то и числа k , k' , k'' , k''' равны. Поэтому числа ударов первой и третьей категории относятся, как $f_1 : f_2$.

Применяя подобные рассуждения и к остальным категориям ударов, можно написать

$$\delta f_1 = -k \delta t f_1 - k \delta t f_1 + k \delta t f_2 + k \delta t f_3,$$

где δf_1 есть изменение числа f_1 за время δt , а во второй части равенства: первый член представляет полное число ударов первой категории, второй член — очевидно, равный первому — число ударов второй категории, третий и четвертый члены — полные числа ударов третьей и четвертой категорий за этот промежуток времени. Итак,

$$\delta f_1 = -k \delta t (f_1 - f_2) - k \delta t (f_1 - f_3),$$

— $k \delta t (f_1 - f_2)$ есть результат обмена молекул между 1 и 2 типами. Такой же член, только с обратным знаком, войдет в выражение δf_2 .

Если $f_1 > f_2$, то этот обмен молекул будет содействовать уменьшению числа f_1 и увеличению f_2 ; если было бы $f_1 < f_2$, то он оказывал бы обратное действие; если $f_1 = f_2$, он вовсе не влияет на числа f_1 и f_2 .

Так как эти рассуждения одинаково применимы к молекулам всех возможных типов, то ясно, что, во-первых, пока какие-нибудь из чисел f_i неравны между собой, удары молекул о квадраты будут производить изменение этих чисел и притом в одном определенном направлении, в направлении выравнивания этих чисел. Во-вторых, когда все четыре числа f_i сделаются равными между собой, дальнейший процесс не будет их изменять. Таким образом, описанная механическая схема дает пример необратимого процесса. Афанасьева-Эренфест рассматривает последовательность, в которой происходят удары молекул, движущихся по различным направлениям, независимо от того, через какие промежутки времени следуют они друг за другом. При этом удары любой из молекул считаются событиями равновероятными. Предполагается еще, что никогда в один и тот же момент не ударяется более одной молекулы, но что два последовательных удара могут сколь угодно близко следовать друг за другом. Тогда удары молекул будут не только равновероятными, но и исключаящими друг друга событиями. В этом случае можно говорить о вероятностях удара молекул каждого из четырех типов. Они будут, очевидно, пропорциональны числам f_1 , f_2 , f_3 , f_4 .

Афанасьева-Эренфест рассматривает один удар как событие пер-

вого порядка. Тогда гипотезой первого порядка будет предположение, что ударится одна из тех молекул, которые принадлежат к наиболее многочисленному типу; как событие второго порядка с индексом n_1 рассматривается ряд n_1 ударов, причем индекс n_1 считается настолько малым, чтобы все эти n_1 ударов не слишком заметно изменили числа f_i . Гипотезой второго порядка будет предположение, что в этом ряду из n_1 ударов будут встречаться удары всех четырех типов и притом в отношении чисел $f_1 : f_2 : f_3 : f_4$.

Таким образом, согласно Афанасьевой-Эренфест, неизменное выполнение гипотезы второго порядка лежит в основе теории газа, находящегося в равновесии (вычисление давления, вывод уравнения газа и т. п.), а также в основе теории стационарных процессов (теплопроводность, внутреннее трение). На нем же основана H -теорема Больцмана, толкующая второе начало термодинамики в применении к газу, как выражение автоматического результата движения и столкновений молекул. При этом второе начало термодинамики получает своеобразный вид: возрастание энтропии ограниченного замкнутого и предоставленного самому себе газа приходится признать, с этой точки зрения, не неизменно действующим законом, а только фактом, вероятность которого весьма велика. Это означает, если энтропия газа принимает какое-либо определенное значение, то в огромном большинстве таких случаев она после этого возрастает, но иногда, хотя и очень редко, от того же значения она должна убывать.

При применении гипотезы о выполнении наименее вероятного к такого рода конкретным примерам самое исследуемое явление определяет и порядок гипотезы, и соответствующий индекс, а также и допустимую погрешность. Ограничиваясь неизменным применением гипотезы одного определенного порядка, мы этим самым предполагаем своего рода закономерность со стороны изучаемого явления. Согласно Афанасьевой-Эренфест, из этого следует: 1) фактическое применение теории вероятностей в физике заключается в неизменном принятии гипотезы какого-нибудь порядка; 2) такое применение несколько не противоречит гипотезе о закономерности изучаемого явления; 3) то, что таким образом делают физики, вполне заслуживает названия «применение теории вероятностей», так как применению теории вероятностей нельзя придать никакого другого содержания.

Таким образом, Афанасьева-Эренфест логически показала, что применение теории вероятностей в статистическом обосновании понятия энтропии несколько не противоречит принципу детерминизма. Правда, это развитие выражается прежде всего в том, что на основе теории вероятностей в физике выработались представления о новом классе закономерностей — о статистических закономерностях. Статистические закономерности охватывают более широкий круг явлений, чем исторически предшествующие им динамические закономерности. Необходимости, которые лежат в основе статистических закономерностей, представлены распределениями вероятностей. В саму формулировку этих необходимости впервые включена объективная случайность.

Признание атомистической гипотезы и вместе с ней применимости статистических методов для построения молекулярно-кинетических теорий, объясняющих термодинамические закономерности, привело к необходимости подвести итог развитию новой области физических наук — статистической физики. Эту задачу в известной степени выполнили П. и Т. Эренфесты в обзоре «Об основных статистических представлениях в механике» [15], написанном в 1911 г. Они провели анализ основных понятий и методов статистической физики и определили круг проблем,

стоящих перед ней. Одной из основных принципиальных проблем этой области физических наук было строгое обоснование самой возможности применения метода статистических ансамблей, разработанного Максвеллом и Больцманом, а также и Гиббсом, к реальным механическим системам, состоящим из огромного числа частиц. Выдающийся советский физик А. Ф. Иоффе, близко связанный в свое время с П. С. Эренфестом, пишет: «Мы обязаны (Эренфесту.—М. С.) ему физическим пониманием *H*-теоремы Больцмана... и многих других принципиальных основ современной физики. До сих пор лучшим изложением статистической физики является статья в Энциклопедии математических наук, написанная П. С. Эренфестом вместе с его женой Т. А. Афанасьевой-Эренфест» [26]. Эта оценка крупнейшего физика относится и к Афанасьевой-Эренфест, которой в равной мере мы обязаны физическим пониманием *H*-теоремы Больцмана и многих других принципиальных вопросов статистической физики.

Одним из самых замечательных результатов, полученных в исследованиях Афанасьевой-Эренфест, следует считать вывод, что второе начало можно обосновать, прибегая только к аксиомам, проверяемым экспериментально. Мы уже отмечали, что исторически в процессе обоснования второго начала Клаузиус не различал принцип существования энтропии и принцип возрастания энтропии. Однако исследования показали логическую независимость двух утверждений, составляющих второе начало: утверждения о существовании энтропии и утверждения о ее возрастании. В 1925 г. Афанасьева-Эренфест сделала крупный шаг в аксиоматизации понятия энтропии, исходя именно из такого разграничения утверждения о существовании интегрирующего множителя для выражения dQ и утверждения о неуклонном возрастании энтропии в реальных адиабатических процессах.

В статье «Необратимость, односторонность и второе начало термодинамики», отмечая повторяющиеся попытки как-то по-новому изложить понятие энтропии, она пишет: «С одной стороны, причина неудовлетворенности та, что кинетическое толкование термодинамических явлений заставляет сомневаться в неуклонной справедливости закона возрастания энтропии — закона, который многими выставляется, как самая сущность второго начала. Но, с другой стороны, неясность ощущается и внутри самой классической термодинамики. Одно и то же начало представляется в двух совершенно различных обликах: 1) как утверждение существования интегрирующего множителя для известного выражения dQ и 2) как утверждение о неуклонном возрастании энтропии при реальных адиабатических процессах. Представляется трудным уместить в одно отчетливое обозримое поле зрения эти оба положения и схватить логическое тождество второго начала и принципа возрастания энтропии» [29].

Афанасьева-Эренфест показывает, «что такое тождество совершенно напрасно пытаются устанавливать: его нет и не может быть по самому существу дела, а слияние вышеуказанных положений в сознании физиков в одно «второе начало» произошло исторически в процессе искания» [29].

Таким образом, Афанасьева-Эренфест полагает, что не существует логического тождества второго начала и принципа возрастания энтропии. Доказательства второго начала в ряде ее работ [27, 28, 29] основаны на аксиоматическом методе.

Сначала Афанасьева-Эренфест вводит строгие определения обратимого и необратимого процессов, количества тепла, адиабатического процесса, адиабатически изолированной системы и других понятий.

Она заменяет термин обратимый процесс термином квазистатический (термин Каратеодори) или квазипроцесс (термин Афанасьевой), а процесс, обычно называемый «необратимым», называет нестатическим, так как его необратимость является проблемой, подлежащей исследованию. Необратимость такого рода процессов есть предмет обсуждения, поэтому определение нестатических процессов как «необратимых» привело бы к неясности изложения. Если система переходит из одного состояния в другое так, что мы можем оба состояния считать состояниями равновесия, то такой переход и будет квазистатическим. Равновесие определяется значениями некоторых «параметров состояния» x_1, x_2, \dots, x_n . Квазистатический процесс состоит из бесконечно малых переходов от состояния, определяемого параметрами x_1, x_2, \dots, x_n , к состоянию, определяемому параметрами $x_1 + dx_1, x_2 + dx_2, \dots, x_n + dx_n$. Реальные процессы нестатические — это последовательности неравновесных состояний.

Количество тепла dQ , получаемое системой и равной сумме бесконечно малого изменения dU внутренней энергии системы и работы dA , совершаемой системой над какими-нибудь внешними системами, определяется начальными значениями параметров x_1, x_2, \dots, x_n и их изменениями dx_1, dx_2, \dots, dx_n . Если обозначить через Y_1, Y_2, \dots, Y_n функции параметров x_1, x_2, \dots, x_n , определяемые структурой системы, то можно написать

$$dQ = Y_1 dx_1 + Y_2 dx_2 + \dots + Y_n dx_n. \quad (1)$$

Афанасьева-Эренфест не строит аксиоматику теплового обмена, отмечая, что ценные шаги в направлении обоснования понятия «количества тепла» и «температуры» сделаны Каратеодори. Но Каратеодори подходит к ним со стороны нестатических процессов. Афанасьева-Эренфест утверждает о возможности обоснования всей термодинамики квазистатических процессов и всех понятий, входящих в нее, не прибегая к нестатическим процессам. Это обстоятельство, по мнению Афанасьевой-Эренфест, представляется ценным ввиду того, что и содержание второго начала становится понятным только после отделения термодинамики квазистатических процессов от термодинамики нестатических процессов. В ее работах обобщено понятие адиабатического процесса на такие случаи, когда отдельные части данной системы вступают в тепловой обмен с внешними системами, но так, что при этом

$$dQ = dQ_1 + dQ_2 + \dots + dQ_k = 0, \quad (2)$$

где

$$dQ_j (j = 1, 2, 3, \dots, k) \neq 0.$$

Изложив вопрос о голономности и неголономности уравнения

$$Z_1 dx_1 + Z_2 dx_2 + \dots + Z_n dx_n = 0 \quad (3)$$

и отметив, что при голономности уравнения для всякой данной системы значений параметров $x_1^1, x_2^1, \dots, x_n^1$ существует бесконечное множество систем недостижимых из нее, Афанасьева-Эренфест пишет: «Каратеодори показал, что и обратное заключение справедливо: если вблизи данной системы значений $(x_1^1, x_2^1, \dots, x_n^1)$ существуют такие системы $(x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, \dots, x_n^{(2)})$, которые недостижимы из нее при помощи уравнения (3), то это уравнение голономно... это предложение является существенной основой второго начала, так как при его помощи легко свести к одной единственной аксиоме тот замечательный факт, что уравнение $dQ=0$

голономно для всякой физической системы» [29]. Из одного факта голономности Каратеодори [30, 31] выводит затем и то, что интегрирующим делителем выражения dQ является именно абсолютная температура T . Планк же, наоборот, не останавливается на проблеме существования интегрирующего делителя T . Он вычисляет выражение $\frac{dQ}{T}$ для идеального газа, показывает, что оно является полным дифференциалом, и затем переходит от идеального газа к другим системам.

Планка интересует возрастание энтропии; в этом для него основное содержание второго начала термодинамики [32]. Афанасьева-Эренфест же доказывает, что существование интегрирующего делителя предстает собой особую проблему, независимую от необратимости изменений энтропии. В свою очередь возрастание энтропии не может быть выведено из ее существования, т. е. из существования интегрирующего делителя для выражения dQ через dx_1, dx_2, \dots, dx_n .

Разграничивая две стороны проблемы и чтобы окончательно распутать нити, сплетающие существование энтропии с необратимостью, Афанасьева-Эренфест вводит четыре аксиомы.

Аксиома I (энтропия). Если на бесконечно малом пути, соединяющем два бесконечно близкие состояния термически однородной системы, $dQ \neq 0$, то между этими состояниями невозможен никакой обходный чисто адиабатический квазистатический путь.

В этой аксиоме словами «термически однородной системы» Афанасьева-Эренфест подчеркивает голономность уравнения

$$dQ = Y_1 dx_1 + Y_2 dx_2 + \dots + Y_n dx_n.$$

Этими словами подчеркивается, что структура системы такова, что все части системы в каждый момент процесса имеют одну и ту же температуру. Из этой аксиомы вытекает и существование интегрирующего делителя, и неравенство его абсолютной температуре, и существование энтропии.

Аксиома II (тепловой связи). Существует только одна форма равновесной тепловой связи — это связь при равных температурах.

Эта аксиома отражает ту особенность тепловой энергии, о которую, между прочим, и разбиваются механические аналогии, что равновесный тепловой обмен, т. е. обмен на квазистатическом пути, возможен только при равных температурах системы и резервуара тепла.

Аксиома III (однозначности энтропии). Интеграл $\oint \frac{dQ}{T}$, взятый по замкнутому пути, всегда равен нулю.

Без этой аксиомы можно было бы при помощи периодически действующей машины получать работу из тепловой энергии, пользуясь одним только резервуаром тепла.

Аксиома IV (температуры). Интегрирующий делитель $f(\tau)$ выражения dQ при всех значениях τ имеет один и тот же знак.

Из этих четырех аксиом вытекает постулат Клаузиуса, которому можно дать следующие четыре эквивалентных формулировки:

а) невозможно во всяком квазистатическом круговом процессе превращения тепла в работу без того, чтобы некоторое количество тепла не перешло от тела более нагретого к телу менее нагретому;

б) невозможен перенос тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому без того, чтобы соответствующее количество работы не было превращено в тепловую энергию;

в) невозможно превращение работы в тепло без того, чтобы соответствующее количество тепла не было перенесено от тела менее нагретого к телу более нагретому;

г) невозможен перенос тепла от тела более нагретого к телу менее нагретому, чтобы соответствующее количество тепла не было превращено в работу.

Четыре формулировки составляют содержание второго начала для квазистатических процессов. Совокупность всех четырех формулировок Афанасьева-Эренфест называет «вторым началом для квазистатических процессов».

Из определения второго начала, примененного к квазистатическим процессам, вытекает, что:

1) нельзя довести КПД до единицы, если только абсолютную температуру одного резервуара не доводить до нуля;

2) с наибольшим КПД из всех машин, работающих при одних и тех же условиях, работает та, которая совершает цикл Карно;

3) при определенных крайних температурах этого процесса нельзя повысить КПД, варьируя выбор системы, и для всех систем КПД будет иметь одно и то же значение.

Таким образом, вся совокупность аксиом имеет значение и в тех областях, где играет роль максимальность КПД. Но достижение максимального КПД встречает препятствие в том обстоятельстве, что реальные процессы дают иные результаты, нежели процессы квазистатические. Поэтому получаем, что невозможно довести максимум КПД до единицы даже при квазистатическом процессе и невозможно достигнуть при реальном процессе того максимума КПД, который допускается процессами квазистатическими.

Затем Афанасьева-Эренфест рассматривает неголономные системы. Два состояния идеального газа, A и B , соответствующие одной и той же температуре T и двум различным объемам V_1 и V_2 , $V_2 > V_1$, как известно, не могут адиабатически квазистатическим путем быть переведены друг в друга. Существует, однако, другого рода способ адиабатически перевести газ из A в B : это путь нестатический — расширение газа в пустоту.

Будем называть «элементарной необратимостью» то обстоятельство, что этот нестатический путь не может быть пройден в обратном порядке. И будем называть «необратимостью второго рода» то обстоятельство, что не существует никакого обходного адиабатического пути для перехода газа из B в A . Элементарная необратимость и необратимость второго рода — два условия, существенно различные между собой и приводящие к существенно различным результатам. Вследствие того, что во всех обычных рассуждениях о втором начале они объединяются в одно общее условие, результаты, из них вытекающие, сливаются в сознание физиков в один общий результат и кажутся логически связанными друг с другом. Между тем, та «необратимость», вместе с которой, по словам Планка, «стоит и падает вся термодинамика» [32], есть только необратимость второго рода, да и ее следует сузить до квазистатической адиабатической недостижимости, игнорируя вопрос о том, возможен ли нестатический адиабатический переход системы из состояния B в A .

Действительно, все уравнения термодинамики, которые и составляют главное ее содержание, основаны помимо уравнения (1) еще на том, что это уравнение голономно. Это же обстоятельство, как видно из хода доказательства Каратеодори [30, 31], основано на одной только квазистатической адиабатической недостижимости между A и B .

Функции Y_i зависят только от параметров системы, определяющих ее состояние равновесия, и сами представляют физические величины, характеризующие данную систему в состоянии равновесия. Если бы и был найден нестатический переход системы из B в A , если бы элементарная необратимость каких-либо нестатических процессов была обнаружена, это не изменило бы структуры коэффициентов Y_i и, следовательно, не нарушило бы голономности уравнения (1). С другой стороны, знание того, что прямой процесс — нестатический переход от A в B — возможен, тоже ничего не прибавляет к нашей уверенности в существовании интегрирующего делителя.

Если система построена так, что при сохранении равновесия различные ее части могут иметь неравные температуры, то для такой системы dQ может и не иметь интегрирующего множителя. Например, два идеальных газа различной теплоемкости C_1 и C_2 , взятые каждый в количестве одной грамм-молекулы, отделены друг от друга не пропускающим тепла поршнем. Для такой системы

$$\begin{aligned} dQ &= dQ_1 + dQ_2 = C_1 dT_1 + C_2 dT_2 + p dv_1 + p dv_2 = \\ &= (C_1 + R) dT_1 + (C_2 + R) dT_2 - \frac{R}{p} (T_1 + T_2) dp. \end{aligned}$$

Для голономности уравнения

$$Z_1 dx_1 + Z_2 dx_2 + \dots + Z_n dx_n = 0$$

необходимо, чтобы выполнялось равенство

$$Z_\alpha \left(\frac{\partial Z_\beta}{\partial x_\gamma} - \frac{\partial Z_\gamma}{\partial x_\beta} \right) + Z_\beta \left(\frac{\partial Z_\gamma}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial Z_\alpha}{\partial x_\gamma} \right) + Z_\gamma \left(\frac{\partial Z_\alpha}{\partial x_\beta} - \frac{\partial Z_\beta}{\partial x_\alpha} \right) = 0.$$

Следовательно,

$$(C_1 + R) \frac{R}{p} - (C_2 + R) \frac{R}{p} = \frac{R}{p} (C_1 - C_2),$$

при $C_1 \neq C_2$

$$\frac{R}{p} (C_1 - C_2) \neq 0.$$

И, следовательно, dQ не имеет интегрирующего множителя. Системы такого рода неголономны и для них не существует адиабатической недостижимости. А это означает, что такую систему можно (при постоянном выполнении равенства $dQ=0$) перевести из каждого данного состояния, вообще говоря, в любое другое состояние.

Таким образом, при нестатическом процессе всякая система превращается в неголономную систему, вследствие чего она может из состояния одной энтропии перейти в состояние другой энтропии чисто адиабатическим путем (и притом без обмена теплотами с внешним миром). В этом случае возможны такие нестатические круговые процессы, где происходит превращение отличных от нуля количеств тепловой энергии и работы друг в друга при пользовании одним-единственным резервуаром тепла постоянной температуры. Второе начало, выраженное в постулате Клаузиуса, очевидно, не сохраняет силы. Это замечание бросает совсем иной свет на значение нестатических процессов в теории второго начала, чем тот, в котором принято их представлять: нестатические процессы не только не обуславливают второго начала,

по крайней мере, поскольку оно нашло себе выражение в постулате Клаузиуса, а, напротив, даже угрожает его основам.

Уравнение (1) представляет обратимый процесс, правда, нереальный, но могущий быть приближенно представлен как такими реальными процессами, которые совершаются в одном направлении, так и такими, которые совершаются в обратном направлении. Уравнение (1) сохраняет смысл при одновременном изменении знаков у всех dx_n и dQ . Точно так же уравнение

$$dQ = \sum_k dQ_k = \sum_k (Y_1^k dx_1 + Y_2^k dx_2 + \dots + Y_n^k dx_n)$$

не нарушается, если у всех дифференциалов и dQ изменить знаки, т. е. нестатические процессы вполне мыслимы в обоих направлениях.

Необратимость нестатических процессов есть не что иное, как упомянутая выше «элементарная необратимость» реальных процессов. Она является особым понятием, независимым от тех, к которым удаётся свести второе начало для квазистатических процессов, и отличным от понятия нестатичности процесса. В порядке аксиоматического изложения понятие необратимости должно быть, следовательно, установлено особыми аксиомами, и притом не одной, а двумя: аксиомой α , запрещающей обратимость какого либо нестатического процесса, и аксиомой β , определяющей его направление. Отчетливое разделение этих двух аксиом позволяет рассматривать разные мыслимые типы элементарной необратимости. Афанасьева-Эренфест рассматривает аксиому β_1 и β_2 . Последствием аксиомы β_1 является нарушение двух последних из четырех формулировок второго начала и сохранение двух первых; последствием аксиомы β_2 является нарушение двух первых формулировок и сохранение последних. Что касается аксиомы α , то она обеспечивает возможность распространить второе начало и на нестатические процессы.

Принято считать, что односторонность всей совокупности реальных процессов, т. е. процесс, совершаемый вселенной, тесно связана со вторым началом или даже является наиболее существенным его выражением. Такое мнение, однако, неправильно, поскольку существование энтропии зависит от одной только «необратимости второго рода», возрастание же энтропии обусловлено «элементарной необратимостью». Условием для заключения Клаузиуса «энтропия вселенной стремится к максимуму», последствием которого действительно является односторонность, служит «элементарная необратимость». Элементарная необратимость (т. е. α и β_1 , или α и β_2 аксиомы) сама по себе уже обеспечивает односторонность всякого процесса в изолированной, сколь угодно сложной системе. Но указанное предположение нельзя объявлять доказанным во всей его общности, тем более, что можно дать пример такого процесса, который должен быть односторонним независимо от существования энтропии: это всякий процесс, который приводит к выравниванию параметров в соприкасающихся соответственным образом частях системы; при наличии аксиом необратимости α и β_1 такой процесс дальше идти не может, а следовательно, и не приведет систему к первоначальному состоянию.

По мнению Афанасьева-Эренфест, для полного доказательства этого положения следовало бы показать, что всякое начальное состояние системы, представляющее нарушенное равновесие, приводит, в конце концов, к равновесному состоянию.

Согласно Афанасьева-Эренфест получается такая схема логической зависимости между рассмотренными положениями: «Необрати-

мость второго рода» — существование энтропии. Необратимость элементарная — односторонность реальных процессов. Необратимость второго рода плюс необратимость элементарная — неуклонное возрастание или неуклонное убывание энтропии» [29].

При наличии необратимости второго рода разность энтропий является естественной мерой отклонения данного состояния от определенного «начального состояния». При отсутствии необратимости второго рода мы такой меры, связанной с выражением dQ , не имеем, но тем не менее при настоящем развитии физики это не может составлять предмета серьезной заботы, так как в существовании энтропии нет основания сомневаться.

В другом положении находится вопрос о возрастании энтропии.

Известно, что больцмановская «функция H », рассматриваемая для состояний равновесия данной системы как функция макроскопических параметров, обладает как раз теми свойствами, какими обладает энтропия (взятая с обратным знаком): ее дифференциал удовлетворяет уравнению $TdH = -dQ$, причем dQ определяется уравнением $dQ = dU + dA$, и при необратимых процессах согласно теореме Больцмана она изменяется в одном только направлении. Однако, как показал анализ понятий, проведенный Афанасьевой-Эренфест в своих работах [14, 15, 16, 17, 23], предпосылки теоремы Больцмана не могут выполняться неуклонно, так что в течение бесконечного времени должны наступать периоды, когда функция H данной системы будет изменяться и в обратном направлении. Таким образом, второе свойство функции H , которое должно было обеспечить ей полное сходство с энтропией классической термодинамики, оказывается присущим функции H не в полной мере.

Это обстоятельство как будто делает функцию H непригодной для интерпретации энтропии и (что еще хуже) как будто делает всю кинетическую теорию непригодной для интерпретации термодинамических явлений, ибо анализ основ кинетической теории, приведший к критике H -теоремы, показывает, что, приняв кинетическую теорию, мы должны отказаться от неуклонной необратимости физических явлений вообще. Для тех, кто вместе с Планком считает, что с понятием необратимости «стоит и падает» вся термодинамика, эти результаты являются угрозой классической термодинамике или даже кинетической теории. Однако мы считаем, что анализ, проведенный Афанасьевой-Эренфест, освобождает нас от такого насилия над собственной логикой, потому что все уравнения термодинамики держатся на аксиоме I (энтропия) и не нарушаются, если аксиома α будет совсем нарушена или же аксиома β_1 заменена аксиомой β_2 .

Не впадая в противоречие с основами кинетической теории, можно признать, что функция H , взятая с обратным знаком, всегда представляет энтропию, что всегда параметры равновесия могут быть интерпретированы как известные статистические средние известных микроскопических параметров, рассматриваемых в кинетической теории; наконец, что уравнения термодинамики всегда будут выполняться, когда только будут осуществляться состояния статистического равновесия каких-нибудь частей системы.

Неравенства же, утверждаемые классической термодинамикой, будут оправдываться только в некоторые эпохи.

Таким образом, разграничивая две стороны проблемы, Афанасьева-Эренфест показывает логическую зависимость между различными положениями классической термодинамики и между положениями термодинамики и кинетической теории. Она вводит понятия элементарной

необратимости и необратимости второго рода. Элементарная необратимость — это необратимость реальных, нестатических процессов. Но она не совпадает с самим понятием нестатичности и выводится из двух аксиом: одной, запрещающей обратимость нестатического процесса, и другой, определяющей его направление. Необратимость второго рода выводится из свойств квазистатического процесса и соответствующих аксиом. От нее зависит существование энтропии. Возрастание же последней (содержание понятия необратимости) зависит от элементарной необратимости, определяющей односторонность реальных процессов.

Исторические корни серии физических исследований первой четверти XX в., направленных на аксиоматизацию понятия необратимости, не сводятся к внутренним запросам термодинамики, кинетической теории газов и статистической механики. Разумеется, возросшее разнообразие и вместе с тем общность термодинамических задач требовали упорядочения основ учения о понятии необратимости. Но эти требования далеко не определяли направления и темпа исследований в области обоснования понятия необратимости. Направление и темп во многом зависели от общего развития математических методов и физических идей в начале столетия. Тенденция аксиоматизации понятия необратимости была частью общей тенденции, охватившей физику и математику.

Аксиоматизация понятия необратимости опиралась на развитие абстрактных геометрий. Выше, излагая физические идеи Афанасьевой-Эренфест, мы не касались этой стороны дела. Она была весьма существенной. Понятие необратимости процессов теплообмена может быть представлено вообще в виде определенных геометрических допущений. Если представить понятие необратимости в виде таких геометрических соотношений, то термодинамика может использовать результаты, полученные при разработке абстрактных геометрий. Эта разработка исторически была связана с применением геометрических образов в физике, в частности идеями Гиббса, положившего начало широкой геометризации классической термодинамики.

Афанасьева-Эренфест и другие физики, пользовавшиеся в первые три десятилетия XX в. геометрическими образами для аксиоматизации второго начала термодинамики, значительно обобщили и расширили понятие необратимости. Но еще большее обобщение и расширение этого понятия произошло в середине XX в. под влиянием новых запросов науки и практики. Если в первой четверти нашего столетия сравнительно быстро развивалась аксиоматизация второго начала термодинамики, то для тридцатых и сороковых годов характерно появление физических и математических идей, связанных с дальнейшим обобщением второго начала. Перечисленные выше попытки аксиоматизации были направлены на получение минимального числа наиболее общих непротиворечивых постулатов, объясняющих необратимый переход тепла от более нагретого тела к менее нагретому, необходимость компенсирующего процесса в случае подобного перехода, невозможность вечного двигателя второго рода. Теперь очередные общие проблемы понятия необратимости состояли в применении понятия равновесия ко вселенной [33, 34, 35], как целому, в обобщении понятия необратимости для всех процессов, при которых неопределенность событий, заданных своими вероятностями, переходит в достоверность в результате испытаний, в создании термодинамики необратимых процессов как общей теории реальных (происходящих с конечной скоростью) процессов в природе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Clausius R. Ann. Phys. 93, 488, 1854.
2. Clausius R. Ann. Phys., 116, 74, 1862.
3. Clausius R. Zs. Math. u Phys. 11, 455, 1866.
4. Хвольсон О. Д. Курс физики, т. 3, 5 изд. М., Госиздат, 1925.
5. Михельсон В. А. Собр. соч., т. I, М., Гостехиздат, 1930.
6. Клаузиус Р. В сб. «Второе начало термодинамики». М.—Л., ГТИ, 1934.
7. Томсон-Кельвин. В сб. «Второе начало термодинамики». М.—Л., ГТИ, 1934.
8. Boltzmann L. Wissenschaftliche Abhandlungen. Leipzig, 1909.
9. Пирогов Н. Н. ЖРФХО, 22, вып. 5, 1890.
10. Пирогов Н. Н. ЖРФХО, 32, вып. 2, 1900.
11. Спасский Б. И. В сб. «История и методология естественных наук». М., Изд-во МГУ, вып. 1, 1960.
12. Ehrenfest P., und Ehrenfest-Afanassjewa T. Math-Naturw, 3, No 11—12, 1906.
13. Ehrenfest P. und Ehrenfest-Afanassjewa T. Math-Naturw. Klasse, 115, 89, 1906.
14. Ehrenfest P. und Ehrenfest-Afanassjewa T. Phys. Zs. 8, 311, 1907.
15. Ehrenfest P. Collected scientific papers. Amsterdam, 1959.
16. Ehrenfest-Afanassjewa T. Die Grunlagen der Thermodynamik. Leiden, E. I. Brill, 1956.
17. Афанасьева-Эренфест Т. ЖРФХО, 40, вып. 8, 277, 1908.
18. Loschmidt I. Wein, Ber. (Abth 2) 73, 139, 1876.
19. Zermelo E. Wied. Ann. d. Phys. 57, 487, 1896.
20. Boltzmann L. Nature. 51, 28, 1895.
21. Ehrentest-Afanassjewa T. Acad. Amsterdam 28, N 8—9, 1925.
22. Ehrenfest-Afanassjewa T. Amer. J. Phys. 26, N 6, 1958.
23. Афанасьева-Эренфест Т. ЖРФХО, 43, вып. 5, 256, 1911.
24. Пуанкаре Г. Наука и метод. Одесса, 1910.
25. Смолуховский М. УФН, 7, 133, 1927.
26. Иоффе А. Ф. УФН, 57, 349, 1957.
27. Ehrenfest-Afanassjewa T. Z. Physik. 33, 933, 1925.
28. Ehrenfest-Afanassjewa T. Z. Physik. 34, 638, 1925.
29. Афанасьева-Эренфест Т. Журнал прикладной физики, 5, вып. 3—4, 1928.
30. Saratheodory C. Math. Ann. 67, 355, 1909.
31. Каратеодори К. В сб. «Развитие современной физики». М., «Наука», 1964.
32. Планк М. Термодинамика. Л.—М., Госиздат, 1925.
33. Станюкович К. П. ДАН СССР, 69, 793, 1949.
34. Станюкович К. П. Труды 6-го совещания по вопросам космогонии. М., Изд-во АН СССР, 1959.
35. Плоткин И. Р. ЖЭТФ, 20, 1051, 1950.