

Дж. Блэк (J. Black) ввёл понятия скрытой теплоты плавления (1757) и теплоёмкости (1770). И. Вильке (J. Wilcke, 1772) ввёл определение калории как кол-ва тепла, необходимого для нагревания 1 г воды на 1 °С. А. Лавуазье (A. Lavoisier) и П. Лаплас (P. Laplace) в 1780 сконструировали калориметр (см. *Калориметрия*) и впервые экспериментально определили уд. теплоёмкости ряда веществ. В 1824 С. Карно (N. L. S. Carnot) опубликовал работу, посвящённую исследованию принципов работы тепловых двигателей. Б. Клапейрон (B. Clapeyron) ввёл графич. представление термодинамич. процессов и развил метод бесконечно малых циклов (1834). Ю. Р. Майер (J. R. Mayer) сформулировал принцип взаимопревращаемости теплового и механич. движений и теоретически вычислил термомеханич. эквивалент (1842), экспериментально его определил Дж. П. Джоуль (J. P. Joule, 1843). Г. Гельмгольц (G. Helmholtz) отметил универсальный характер закона сохранения энергии (1847). Впоследствии Р. Клаузиус (R. Clausius) и У. Томсон (Кельвин; W. Thomson) систематически развили теоретич. аппарат Т., в основу к-рого положены *первое начало термодинамики* и *второе начало термодинамики*. Развитие 2-го начала привело Клаузиуса к определению *энтропии* (1854) и формулировке закона возрастания энтропии (1865). Статистич. интерпретация энтропии была дана Л. Больцманом (L. Boltzmann, 1872). Начиная с работ Дж. У. Гиббса (J. W. Gibbs, 1873), предложившего метод *термодинамических потенциалов*, развивается теория термодинамич. равновесия. Во 2-й пол. 19 в. проводились исследования Т. реальных газов. Особую роль сыграли эксперименты Т. Эндрюса (T. Andrews), к-рый впервые обнаружил *критическую точку* системы жидкость—пар (1861), её существование предсказал Д. И. Менделеев (1860). К кон. 19 в. были достигнуты большие успехи в получении *низких температур*, в результате чего были ожижены  $O_2$ ,  $N_2$  и  $H_2$ , а затем и He. Эксперим. исследования в области низких темп-р позволили В. Нернсту (W. Nernst) сформулировать *третье начало термодинамики* (1906). В 1902 Гиббс опубликовал работу, в к-рой все осн. термодинамич. соотношения были получены в рамках *статистической физики*. Связь между кинетич. свойствами тела и его термодинамич. характеристиками была установлена Л. Онсагером (L. Onsager, 1931). В 20 в. интенсивно исследовали Т. твёрдых тел, а также квантовых жидкостей и жидких кристаллов, в к-рых имеют место многообразные *фазовые переходы*. Л. Д. Ландау (1935—37) развил общую теорию фазовых переходов, основанную на концепции спонтанного нарушения симметрии.

**Основные понятия термодинамики.** В Т. изучают макроскопич. системы, т. е. системы, состоящие из большого числа частиц, причём исследуют наиб. общие свойства таких систем, для описания к-рых не требуется привлечение микроскопич. характеристик системы. Термодинамич. подход оказывается тем точнее, чем больше частиц в системе. За мкнутой системой наз. система, изолированная от к.-л. внш. воздействия, такую систему всегда можно разбить на составляющие её подсистемы, слабо взаимодействующие между собой. Телом в Т. наз. макроскопич. систему, заключённую в определ. объём.

**Равновесным состоянием** наз. состояние макроскопич. системы, в к-ром отсутствуют потоки (массы, заряда, энергии, импульса и т. п.) между её подсистемами. Замкнутая система по истечении достаточно большого промежутка времени всегда приходит в равновесное состояние. Равновесное состояние макроскопич. системы однозначно определяется неск. термодинамическими параметрами (см. *Параметры состояния*). Так, равновесное состояние жидкости или газа (с фиксированным числом частиц) можно задать двумя параметрами, напр. давлением  $P$  и объёмом  $V$ . В более сложных системах число термодинамич. параметров увеличивается. Напр., в смеси газов или жидком растворе в их число необходимо включить концентрации отд. компонентов, состояние твёрдого тела следует описывать тензором деформации. При рассмотрении эл.-магн. явлений термодинамич. систему характеризуют такими

параметрами, как заряд, поляризация среды, магн. момент. Для систем с нарушенной симметрией в число термодинамич. параметров включают *параметр порядка*.

Темп-ра является количеств. характеристикой теплового равновесия: темп-ры тел, находящихся в равновесии друг с другом, равны между собой. На этом основано измерение темп-ры при помощи термометра. В качестве термометра можно взять любое тело, термодинамич. параметры к-рого зависят от темп-ры. Определение температурной шкалы не однозначно и зависит от способа градуировки термометра. Общепринятой является *Кельвина шкала* темп-ры, в соответствии с к-рой темп-ра  $T$  измеряется в градусах Кельвина. При взаимодействии двух тел, имеющих разл. темп-ру, происходит процесс установления равновесия между ними, сопровождающийся теплопередачей. При этом кол-во теплоты, отданное одним телом, равно кол-ву теплоты, приобретённому другим. На этом основано количеств. измерение переданной теплоты при помощи калориметра, к-рый служит источником или стоком тепла. В качестве калориметра можно использовать любое тело, термодинамич. параметры к-рого зависят от кол-ва переданной ему теплоты.

Процессом в Т. наз. изменение состояния тела со временем. Важными характеристиками процесса являются поглощённое телом кол-во теплоты  $Q$ , а также совершённая над ним работа  $A$ . Обе эти величины существенно зависят от хода процесса. *Обратимым процессом* наз. процесс, достаточно медленный для того, чтобы состояние тела в каждый момент времени можно было считать равновесным. Равновесное состояние тела изображается точкой в пространстве его термодинамич. параметров, так что обратимый процесс изображается нек-рой кривой в этом пространстве. Для описания обратимого процесса используют ряд дифференц. характеристик, в качестве к-рых выбирают след. производные вдоль упомянутой кривой: теплоёмкость

$$c = dQ/dT, \quad (1)$$

коэф. теплового расширения

$$\alpha = d \ln V / dT \quad (2)$$

и коэф. сжимаемости

$$\kappa = -d \ln V / dP. \quad (3)$$

Работа, совершаемая над телом в ходе процесса, может быть механической или иметь др. природу. Работа сил давления для бесконечно малого изменения состояния тела равна

$$dA = -PdV. \quad (4)$$

**Начала термодинамики.** Три начала Т. являются основой, на к-рой строится её теоретич. аппарат. Эти начала являются эксперим. фактами, прошедшими продолжит. и всестороннюю проверку. Теоретич. обоснование этим фактам даёт раздел Статистическое истолкование термодинамики в ст. *Статистическая физика*.

**Первое начало термодинамики** утверждает, что поглощённое телом кол-во теплоты  $Q$  является, наряду с совершённой над ним работой  $A$ , мерой изменения его *внутренней энергии*  $U$ . Т. о., для бесконечно малого изменения состояния тела

$$dU = dQ + dA. \quad (5)$$

Это равенство является выражением закона сохранения энергии для термодинамич. систем. Внутр. энергия тела  $U$  является ф-цией его состояния, это аддитивная величина, т. е. для любой макроскопич. системы она равна сумме внутр. энергий составляющих её подсистем. Соотношение (5) показывает, что кол-во теплоты  $Q$  измеряется в энергетич. единицах. 1-е начало Т. эквивалентно утверждению о невозможности создания вечного двигателя 1-го рода, т. е. устройства, способного совершать работу без потребления энергии.

Помимо внутр. энергии  $U$  любая термодинамич. система характеризуется ещё одной аддитивной ф-цией со-