

К. А. Путилов

Термодинамика

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 53
ББК 22.3
К11

К11 **К. А. Путилов**
Термодинамика / К. А. Путилов – М.: Книга по Требованию, 2013. – 375 с.

ISBN 978-5-458-33027-5

Книга представляет собой фундаментальный труд крупного специалиста по термодинамике профессора К.А.Путилова. Она охватывает как общие вопросы термодинамики, так и ряд приложений, связанных главным образом с химическими проблемами, в ней широко использованы и статистические методы. В монографии нашли отражение оригинальные исследования ее автора по уточнению основных понятий и законов термодинамики. Последовательность и доходчивость изложения сочетаются с научной строгостью и полнотой. Книга представляет большой интерес для научных работников, аспирантов, преподавателей вузов и студентов, связанных с физикой, теплофизикой, энергетикой, металлургией, химией и смежными отраслями науки и техники. Монография, физика

ISBN 978-5-458-33027-5

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2013
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2013

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ределения энтропии; рациональное определение абсолютной температуры, теорема об элементе тепла, уточнение теорем о положительной и о максимальной работе. В четвертой главе обращают на себя внимание классификация термодинамических величин и вспомогательные таблицы термодинамических формул, представляющие собой несколько усовершенствованный вариант Бриджменовских таблиц.

Большое внимание в пятой главе уделено опровержению идеи о тепловой смерти Вселенной; существенными также представляются замечания о неточности дебаевской формулы теплоемкости и указание на «зональное изменение» энтропийных констант.

В шестой главе следует отметить молекулярное пояснение содержания закона Нернста и возражение против льюисовского его расширения; несколько измененный вывод следствий из этого закона; вывод уравнения Нернста для расчета энтропийных констант, принцип термодинамической допустимости, толкование химических постоянных и вывод формулы Тетродэ.

Попытка нового, более общего, чем у Гиббса, изложения термодинамических и химических потенциалов предпринята в седьмой главе. Это обобщение и расширение теории потенциалов полезно для решения задач в тех случаях, когда химические процессы совмещены с электрическими, магнитными и оптическими явлениями.

В главе восьмой, посвященной «молекулярной термодинамике», обращено внимание на продуктивность освобождения теории соответственных состояний от количественно неточного уравнения Ван-дер-Ваальса и на обогащение этой теории сведениями о строении вещества. К материалу этой главы примыкают исследования, выполненные Н. И. Мельниченко под руководством К. А. Путилова и посвященные равновесию жидкость — пар в однокомпонентных системах¹.

В последних двух главах автор, используя оригинальную трактовку потенциалов для решения химических проблем, а отчасти и для описания свойств сжатых газов и растворов, вместе с тем отдает должное и приближенным методам расчета.

Вне книги остались незавершенные или только начатые К. А. Путиловым работы по термодинамике квазиреального анизотропного тела (на основании выдвинутого им представления о структурном дефекте энтропии), по термодинамике квазиреальной жидкости, по сочетанию теоремы о вириале со сведениями о силах межмолекулярной связи и некоторые другие работы, в частности, термодинамические расчеты в области ракетной техники.

Если говорить об основном вкладе К. А. Путилова в науку, то прежде всего следует указать на понятие о теплоте в термодинамике, имеющее общенаучное, философское и методологическое значение и важное для формирования правильных взглядов на природу, и на новый метод логического развития второго начала.

Термодинамические законы и понятия в их взаимной связи были подвергнуты К. А. Путиловым тщательному анализу. Им были внесены принципиально важные коррективы и найдены простые способы обоснования для таких сложных понятий, как энтропия и абсолютная температура.

При подготовке «Термодинамики» к печати редактор стремился сохранить авторский текст по возможности без изменений за исключением отдельных цитат в тексте, которые приведены по новейшим изданиям. Учитывая первоначальный лекционный дух книги, сохранены, в частности, некоторые повторения. Кое-что читатель сочтет несколько устаревшим или спорным, а может быть, и не очень строгим (например, некоторый материал восьмой главы).

¹ К. А. Путилов, Н. И. Мельниченко. Ж. физ. химии, 1962, 36, 1611; Н. И. Мельниченко. Научн. докл. высш. школы. Физ.-матем. науки, 1959, № 1, 185; Инж.-физ. ж., 1961, 4, 111; 1963, 6, 50; Теплоэнерг., 1964, № 6, 63.

Однако, во-первых, не полностью завершенное может гармонически завершить только сам автор; во-вторых, эта книга, являясь монографией (отчасти учебником) носит в то же время и мемориальный характер. Поэтому редактор не счел себя вправе все время комментировать изложенное (хотя значительная часть книги была написана К. А. Путиловым еще в 1938 г.) или дополнять авторский текст (например, сведениями по термодинамике дисперсных систем, оптических явлений, биологических и космических процессов и т. д.) и ограничился лишь очень краткими примечаниями, помещенными в конце некоторых глав. Не внесено каких-либо изменений и в библиографию.

Большую помощь при подготовке этой книги к изданию оказали М. С. Демурова и Г. В. Перегудов, которым редактор выражает сердечную признательность.

ВВЕДЕНИЕ

ТЕРМОДИНАМИКА

Для таких новых стремительно растущих научных дисциплин, как, например, физика атома, или квантовая механика, или радиофизика, под словами «современное состояние» мы должны подразумевать их состояние в последние несколько лет. Напротив, для таких фундаментальных классических дисциплин, как электростатика, теория упругости, термодинамика, т. е. для дисциплин, уже давно переживших бурный рост молодости, под словами «современное состояние» правильно было бы подразумевать их эволюцию за последние десятилетия. Поэтому надо прежде всего вскрыть черты своеобразия термодинамики XX в., сопоставляя ее с термодинамикой XIX в.

Нужно рассмотреть три категории вопросов: 1) охарактеризовать *цель и предмет* исследования современной термодинамики; 2) определить основные *линии развития* современной термодинамики; 3) сопоставить *методы* современной термодинамики с методами, которые господствовали в термодинамике XIX в.

Главной задачей *термодинамики XIX в.* было создание точной и полной *теории действия тепловых машин*, такой теории, которая могла бы служить основой для проектирования паровых поршневых машин, двигателей внутреннего сгорания, паровых турбин, холодильных машин и т. д. и которая указывала бы научно обоснованные пути усовершенствования этих машин. В связи с этим детальное развитие в XIX в. получила термодинамика газов и паров. Основным методом термодинамики XIX в. был метод круговых процессов. Главным содержанием термодинамики XIX в. было: 1) исследование различных циклов с точки зрения их коэффициента полезного действия; 2) изучение свойств газов и паров; 3) разработка и создание термодинамических диаграмм, столь важных для практических расчетов в области теплотехники. С этим направлением исследований связаны имена самих основателей термодинамики: Сади Карно, Клапейрона, Роберта Майера, Томсона, Клаузиуса и затем Ренкина, Гирна, Цейнера, Линде и в XX в.—Молье, Шюле, Календера.

В XX в. наиболее актуальной задачей становится разработка теории течения и истечения паров в связи с теми требованиями, которые были предъявлены к термодинамике ролью, приобретенной паровыми турбинами. Здесь выдающееся место заняли труды Лоренца и Прандтля. В целом вся эта первая, характерная в особенности для термодинамики XIX в., линия развития представляет собой так называемую *техническую термодинамику*. К концу XIX в. цели термодинамики фундаментально расширяются. Предметом изучения делаются совершенно новые, сравнительно с термодинамикой XIX в., объекты.

Первым характерным для *термодинамики XX в.* предметом исследования являются *термодинамические свойства паров, жидкостей и твердых тел*. Общеизвестно, что еще Ван-дер-Ваальсу, предшественниками которого были Реньо, Эндрьос, Амага, удалось в этой сложной области сделать уже весьма многое. О темпах развития этой области термодинамики свидетельствует то, что разными авторами было предложено свыше ста уравнений

состояния, некоторые из которых были подвергнуты весьма детальному рассмотрению. Вряд ли здесь необходимо говорить о том значении, которое в последующем развитии науки должны будут приобрести термодинамика жидкостей и термодинамика твердых тел. Судить об этом можно по тому месту, которое сейчас занимает в физике и в технике термодинамика газов. Важной частью учения о термодинамических свойствах тел является теория соответственных состояний, или, правильнее сказать, сравнительная физика.

Вторым характерным предметом изучения современной термодинамики являются *фазовые равновесия и фазовые превращения*. С развитием этой области связаны имена Розебома, Оствальда, Дюгема, Ле Шателье, Таммана; выдающееся место занимают здесь исследования Н. С. Курнакова и его сотрудников.

Обзор был бы неполным, если бы я не упомянул о двух важных предметах исследования, характерных для современной термодинамики, а именно о термодинамике лучистой энергии и о термодинамике электрических и магнитных процессов. Первые шаги в этой *третьей* области современной термодинамики — *термодинамике электрических и магнитных процессов* — принадлежали еще Кельвину и Гельмгольцу. Ряд важных общих соотношений был дан Дюгемом. В последние десятилетия эта область в особенности привлекла к себе внимание.

Четвертой обширной областью термодинамики является *термодинамика лучистой энергии* — это одна из важнейших областей термодинамики. История ее развития связана с именами Кирхгофа, Винна, Релея, Джинса, Лоренца, Планка, Лауэ и других. Общеизвестно, что в начале нашего века развитие термодинамики лучистой энергии привело Планка к созданию теории квантов. Определилось огромное значение этой области термодинамики для металлургии, металлофизики, минералогии, геохимии.

Пятым, самым характерным предметом изучения современной термодинамики являются *химические реакции*. Пионером здесь был, как известно, Август Горсман; создателями же «химической термодинамики» были: в одной ветви — Гиббс и в другой — Вант-Гофф, который, не будучи знаком с трудами Гиббса, в 1884 г. опубликовал замечательную книгу — «Этюды по химической динамике» (в 1936 г. издана в русском переводе). Хотя бессмертные труды Гиббса появились в печати в 1873—1878 гг., но по духу, содержанию, стилю и, что в особенности важно, по влиянию, которое они оказали на других авторов, несомненно, они целиком относятся к термодинамике XX в., а не к термодинамике XIX в., когда фактически были опубликованы. Джосиа Виллард Гиббс, профессор Новогаванского колледжа, напечатал свои основные труды по термодинамике в мало распространенном американском журнале «Transactions of the Connecticut Academy»: первые две статьи о графических методах в термодинамике — в декабре 1873 г. (vol. II), а свое фундаментальное исследование о равновесии разнородных веществ — в июне 1876 г. (его первую часть — теорию потенциалов) и в июле 1878 г. (вторую часть — теорию капиллярности). В 1892 г. был напечатан в Лейпциге немецкий перевод трудов Гиббса, сделанный В. Оствальдом (под заглавием «Thermodynamische Studien»); в 1899 г. часть трудов Гиббса была издана в Париже на французском языке в переводе, сделанном Ле Шателье. Только тогда (следовательно, уже в XX в.) замечательные исследования Гиббса постепенно стали приобретать известность. Учитывая, что отдельным корифеям науки нередко удается намного опередить развитие своей дисциплины, мы должны были бы считать Гиббса нашим современником.

Известно, что термодинамика — наука дедуктивная, черпающая главное свое содержание из двух исходных законов, которые носят поэтому название начал термодинамики. Первое начало: невозможен процесс возникновения или исчезновения энергии. Второе начало: невозможен процесс, имеющий единственным своим результатом превращение теплоты в работу. К этим

двум началам благодаря большому циклу экспериментальных исследований Нернст в 1906—1911 гг. присоединил третий закон, который, правда, не может претендовать на место третьего начала, но все же играет фундаментальную роль в термодинамике.

По закону Нернста *при абсолютном нуле все равновесные процессы происходят без изменения энтропии*, остающейся равной нулю. Иначе говоря, *нулевая адиабата совпадает с нулевой изотермой*. Это утверждение весьма важно в том отношении, что оно позволяет чрезвычайно упростить вычисление всех термодинамических функций (энтропии, свободной энергии, химического потенциала и т. д.).

Кардинальная задача расчета энтропии практически сводится к определению температурного изменения теплоемкости. Вот почему в физике XX в. «*проблема теплоемкости*» заняла такое выдающееся место. Закон Нернста влечет за собой три важных следствия. Первое из них касается предельных (при абсолютном нуле) значений энтропии, теплоемкости, коэффициента расширения и других термодинамических величин. Второе важное следствие закона Нернста касается введения понятий об энтропийных и химических константах. Квантовая статистика сделала возможным теоретическое вычисление энтропийных, а значит, и химических констант.

В химической термодинамике видное место занимает созданная Льюисом *теория активности*. Льюис ввел в термодинамику две новые величины, подлежащие экспериментальному и теоретическому изучению, а именно две такие величины f и a , которые, будучи употребляемы вместо давления p и концентрации c , позволяют обобщить формулы термодинамики идеальных газов (растворов) на любые реальные системы.

Упомянутые две величины, которые Льюис назвал *летучестью* (f) и *активностью* (a), были выбраны так, чтобы обобщение газовых формул на реальные тела могло быть произведено без изменения начертания формул. Летучесть имеет смысл эффективного давления, активность — эффективной концентрации.

Бьеррум, развивая учение Льюиса, ввел коэффициент активности; он представляет собой величину, на которую надо умножить концентрацию, чтобы получить активность, или на которую надо умножить давление, чтобы получить летучесть.

Одно из существенных достижений теории активности заключалось в том, что эта теория привела к рациональной стандартизации измерений в области растворов электролитов.

В последнее время большое число работ было посвящено развитию теории активности статистическими методами.

ТЕРМОДИНАМИКА И СТАТИСТИКА

Статистическая механика и термодинамика — науки родственные; развиваясь попутно, они дополняют друг друга. Предмет изучения этих наук един. Почти все, что является предметом изучения статистики, является также предметом изучения термодинамики.

Общеизвестно, что такие термодинамические понятия, как теплота, энтропия, температура, имеют статистический смысл. Известно также, что приложимость термодинамики ограничена так же, как и приложимость статистики, необходимостью, чтобы каждое изучаемое тело содержало достаточно большое число частиц. Термодинамика исходит в основном из первого и второго начал, статистика исходит из законов механики и из законов теории вероятности. Мостом между этими двумя дисциплинами является соотношение между энтропией и *термодинамической вероятностью* состояния, а именно энтропия с точки зрения статистики есть величина, пропорциональ-

ная логарифму термодинамической вероятности W :

$$S = k \ln W.$$

Это уравнение выражает то обстоятельство, что энтропия системы равна сумме энтропий ее частей (энтропия аддитивна), тогда как вероятность состояния системы равна произведению вероятностей состояния ее частей.

Строго говоря, законность указанного уравнения с полной строгостью была доказана H -теоремой Больцмана только для идеальными газовых систем, где термодинамические вероятности частей системы являются независимыми и где поэтому термодинамическая вероятность состояния системы в целом может быть определена как произведение вероятностей состояния отдельных частей системы.

Для неидеальногазовых систем (жидкости, твердые тела) самым специфическим свойством является нарушение аддитивности энтропии. Термодинамические вероятности частей системы в этом случае не являются независимыми и поэтому не подлежат просто умножению при определении вероятности состояния системы в целом. Нам остается только догадываться, что отклонение энтропии от аддитивности для реальных систем строго соответствует отклонению термодинамической вероятности системы в целом от произведения вероятностей ее частей. Для принятия такого рода гипотезы имеется немало оснований, что показал Гиббс, анализируя некоторые аналогии между уравнениями термодинамики и статистики. Однако не исключена возможность, что мотивировке Гиббса может быть придан иной смысл, вследствие чего в соотношения, которые в данный момент являются общепризнанными, придется, быть может, внести некоторые существенные коррективы, чтобы они сохранили точность для реальных систем.

Каковы преимущества статистики в сравнении с термодинамикой? Главное из них заключается в одном важном обстоятельстве.

Две родственные друг другу дисциплины — термодинамика и статистическая механика — имея одинаковый предмет изучения и исходя в своих дедуктивных построениях из равно надежных принципов, должны бы были приводить нас к тождественным следствиям. Но, хотя в основном их выводы равнозначны, имеются все же области, где обнаруживается несогласованность законов термодинамики с законами статистики. Например, абсолютная, с точки зрения термодинамики, односторонность в протекании неравновесных процессов (их «необратимость») с точки зрения статистической механики не является абсолютной; направление какого-либо процесса, предсказываемое термодинамикой как обязательное, статистическая механика расценивает только как наиболее вероятное, допуская возможность противоположного направления процесса. Эта несогласованность (в особенности несогласованность термодинамической и статистической формулировок закона возрастания энтропии) многократно служила предметом оживленного, но не всегда продуктивного обсуждения.

Мне кажется, что усилия, направленные на изобретение построений, предназначенных устранить указанную несогласованность термодинамики и статистики, постольку обречены оставаться бесплодными, поскольку при такого рода построениях часто упускают из виду важную роль одного постулата, всеми всегда принимавшегося в термодинамике, но не принимаемого в статистике. Этот постулат может быть сформулирован так.

В термодинамике принимают, что сколь бы долго мы ни наблюдали какое-либо тело, находящееся в равновесном состоянии, это тело, будучи вполне изолировано от воздействий окружающего мира, никогда не претерпит ни малейшего спонтанного изменения своего состояния. Если в начальный момент параметры, характеризующие равновесное состояние изолированного тела, были x, y, z , то считают, что, сколь бы долго мы ни «наблюдали» это тело, никогда не произойдет спонтанного, хотя бы кратковременного, изме-

нения ни одного из этих параметров, даже на элементарно малую величину dx или dy и т. д.

Конечно, этот постулат не является истинным законом природы. Но в термодинамике приходится широко пользоваться этим постулатом, так как, отказавшись от него, нельзя проводить никаких рассуждений, связанных с понятием равновесного процесса. Равновесный процесс должен мыслиться нами как процесс бесконечно замедленный: между элементарными ступенями равновесного процесса, во избежание накапливания градиентов внутри тела, должны протекать большие промежутки времени; поэтому направление равновесного процесса будет только в том случае вполне определено характером внешних воздействий, если исключена возможность спонтанных изменений термодинамического состояния системы. Термодинамика, принимая постулат самоненаушимости равновесных состояний, отсекает для себя возможность предусмотреть те закономерности, которые могли бы быть преуказаны, если бы мы этим постулатом не пользовались. А именно, исключаются из рассмотрения все факты, охватываемые статистической теорией флуктуаций. В этом, и только в этом, следует видеть причину несогласованности некоторых выводов термодинамики и статистики.

Может ли быть эта несогласованность вполне устранена? Этот вопрос равносильен следующему: возможно ли построение расширенной системы термодинамики, дополняющей классическую термодинамику специальным разделом термодинамики спонтанных процессов? Термодинамика спонтанных процессов должна была бы находиться в таком же соответствии со статистической теорией флуктуаций, какое существует между классической термодинамикой и статистическими уравнениями для средних величин. Все утверждения, содержащиеся в классической термодинамике, сохранили бы силу только для класса «регулируемых» процессов, и все эти утверждения приобрели бы смягченный (вероятностный) характер для класса «спонтанных» процессов.

Итак, принимая постулат самоненаушимости равновесных состояний, который не является верным, мы лишаем себя возможности построить термодинамическую теорию флуктуаций. Может быть, когда-либо в будущем термодинамика будет построена на несколько иных началах. Пока этого нет, статистика несомненно имеет существенное преимущество перед термодинамикой: она учитывает в своих выводах принципиально важные флуктуационные изменения.

Но не имеет ли термодинамика своих преимуществ по сравнению со статистикой? Имеет. Термодинамика построена так, что ею легко учитываются все *феноменологические закономерности*. Аппарат термодинамики позволяет любое эмпирическое соотношение ассоциировать с первым и вторым началом, благодаря чему сразу могут быть получены ценнейшие следствия. В этом отношении методы статистики менее удобны. Математический аппарат статистики громоздок. Поэтому попытки статистического вывода следствий из эмпирических закономерностей нередко оказывались бесплодными. Да и по существу этот прием — использование эмпирических соотношений — чужд духу статистики.

Вследствие этого и оказывается, что термодинамика нередко опережает статистику. Действительно, как была создана теория квантов? В результате термодинамических исследований Планка. Как была создана теория химических констант? В результате термодинамических исследований Нернста, приведших к формулам, содержащим эти константы и подсказавшим способы теоретического вычисления химических констант. Как была создана теория активности, которая ныне представляет собой обширную область статистики? В результате чисто термодинамических исследований Льюиса. Как была создана теория вырождения газов, столь актуальная в статистике? Впервые теория вырождения газов была выдвинута Нернстом в связи с его термодинамическими исследованиями.

Я думаю, что эти примеры достаточно красноречиво свидетельствуют о наивности заблуждения, будто термодинамика уступила свое ведущее место статистике. Однако для более убедительного опровержения этого заблуждения, пожалуй, важнее обратить взгляд к будущему, чем ссылаться на прошлое.

На сегодняшний день мы имеем в термодинамике ряд областей, которые находятся еще в зачаточном состоянии. Прогресс термодинамики будет заключаться в мощном развитии этих областей. Сюда относятся: термодинамика реальных тел (сжатых газов, жидкостей, кристаллов); термодинамика дисперсных систем; термодинамика химических процессов в расплавах, в концентрированных растворах, в сильно сжатых газовых фазах; термодинамика оптических явлений; термодинамика космических процессов; термодинамика биологических процессов. Это, конечно, далеко не полный перечень. Я не берусь предугадать все многочисленные пути предстоящего прогресса термодинамики.

МЕТОДЫ ИЗЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Сопоставим методы термодинамики XX в. с методами термодинамики XIX в. Важным является различие в способах обоснования и вывода основных термодинамических положений. Можно различать четыре метода обоснования фундаментальных теорем термодинамики. Назовем: первый — «обычным»; второй — методом Клаузиуса, Кирхгофа и Дюгема; третий — методом Каратеодори. О четвертом я скажу особо.

Я назвал первый метод обычным потому, что он использован в большинстве вузовских курсов термодинамики. Поступают так: сначала вводят предварительное и заведомо неточное представление об абсолютной температуре как о величине, определяемой по газовому термометру. Затем определяют энтропию как сумму приведенных теплот, доказывают ее независимость от пути процесса (посредством рассуждения Клаузиуса об обратимых машинах); выводят основное уравнение и в заключение показывают, что вместо предварительного и неточного определения абсолютной температуры можно дать строгое определение этой величины, основываясь на свойстве циклов Карно.

Эта методика, помимо множества неточностей, которые встречаются в ее развитии, совершенно неудовлетворительна еще и потому, что создается впечатление, будто фундаментальные теоремы термодинамики находятся в зависимости от уравнения идеальных газов. Кроме того, остается неясным, нуждается ли представление об энтропии в предварительном определении понятия абсолютной температуры или же, наоборот, строгое обоснование представления об абсолютной температуре нуждается в предварительном определении энтропии.

Уравнения термодинамики идеальных газов ныне подлежат пересмотру. Уравнение Клапейрона — Менделеева можно считать верным для газов лишь приближенно в области, где температуры не слишком низки и где плотности не слишком велики. Если в развитии термодинамики идти по обычному вышеуказанному методу, то, естественно, возникает вопрос, не подлежит ли пересмотру основное содержание термодинамики в связи с теми поправками, которые вносятся в уравнение состояния идеального газа теорией вырождения газов?

Еще Клаузиус дал более строгий метод развития термодинамики. Этот метод был развит Кирхгофом и Дюгемом. Позволю высказать не только свое мнение, что метод Клаузиуса — Дюгема также страдает многими несовершенствами. Кроме того, в этом методе фундаментальные термодинамические теоремы и понятия слишком тесно связываются с представлением о работе тепловых машин. В частности, представление об энтропии вводится

как представление о величине, играющей как бы подсобную роль в технических расчетах.

В конце первого десятилетия нашего века Каратеодори предложил почти безукоризненный с формальной стороны метод обоснования термодинамики. Статья Каратеодори «Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik» была напечатана в 1909 г. (Math. Ann., 1909, 67). Идеи Каратеодори были развиты М. Борном в обстоятельной статье «Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik» (Phys. Z., 1921; 22). Вторая статья Каратеодори «Über die Bestimmung der Entropie und der absoluten Temperatur mit Hilfe von reversiblen Prozessen» появилась в 1925 г. (Berl. Ber.). Простое, но стройное и достаточно строгое изложение этой системы взглядов (по Борну) можно найти в статье Ланде «Axiomatische Begründung der Thermodynamik durch Caratheodory» (Handbuch der Physik, 1926, 9).

Каратеодори в особенности обратил внимание на то, что основное уравнение термодинамики для элемента теплоты

$$\delta Q = dU + p dv + P_1 dq_1 + \dots$$

(где P_1, P_2, \dots — обобщенные силы, а q_1, q_2, \dots — обобщенные координаты) принадлежит к числу так называемых голономных уравнений Пфаффа.

Уравнениями Пфаффа вообще называются уравнения типа

$$\delta\sigma = Xdx + Ydy + Zdz + \dots,$$

где величины, обозначенные x, y, z, \dots , служат аргументами, а величины X, Y, Z, \dots являются функциями этих аргументов. Если это уравнение имеет «интегрирующий множитель» (т. е., если имеется такая функция, после умножения на которую правая часть уравнения обращается в выражение полного дифференциала), то уравнение называется *голономным*. По теореме Коши всякое уравнение типа уравнения Пфаффа с двумя аргументами всегда голономно. По той же теореме оно имеет бесчисленное множество интегрирующих множителей, ибо если известен один интегрирующий множитель, то его произведение на любую функцию от величины, стоящей под знаком полного дифференциала, также является интегрирующим множителем.

Но для уравнений Пфаффа с тремя и более аргументами дело обстоит иначе. Далеко не всякое уравнение Пфаффа с тремя и более аргументами имеет интегрирующий множитель. Чтобы уравнение имело интегрирующий множитель, между функциями X, Y, Z, \dots должны иметься некоторые соотношения, а именно: при существовании интегрирующего множителя μ должны быть удовлетворены следующие условия:

$$\frac{\partial \mu X}{\partial y} = \frac{\partial \mu Y}{\partial x}, \quad \frac{\partial \mu Z}{\partial x} = \frac{\partial \mu X}{\partial z} \text{ и т. д.}$$

Эту совокупность соотношений нередко называют правилом приравнивания накрест взятых производных.

Известно, что уравнение для элемента теплоты после деления на абсолютную температуру превращается в выражение полного дифференциала энтропии: $dS = \delta Q/T$. Следовательно, всегда (при каком угодно числе аргументов) уравнение для элемента тепла голономно. При желании можно считать, что сущность второго начала термодинамики как раз и заключается в том, что между коэффициентами уравнения для элемента теплоты всегда имеется соотношение, обеспечивающее голономность этого уравнения.

Каратеодори близок к подобной трактовке второго начала, хотя надо признать, что соображения его менее тривиальны, а именно: Каратеодори установил особый признак существования интегрирующего множителя; этот признак формулируется следующим образом. Условимся для всякого вообще уравнения Пфаффа называть изменение аргументов и функций ква-

зистатическим, если аргументы пробегают при этом все непрерывно следующие друг за другом значения. Условимся называть эти изменения адиабатными, если они ограничены условием, что вся правая часть уравнения обращается в нуль. Каратеодори доказал следующую математическую теорему: чтобы уравнение Пфаффа имело интегрирующий множитель, необходимо и достаточно, чтобы близ каждой точки, определяемой значениями параметров x, y, z , имелись адиабатно недостижимые точки.

Эта чисто математическая теорема предопределила содержание развитой Каратеодори методики обоснования термодинамики. Каратеодори расчленил исходные законы термодинамики на аксиомы. В качестве первой он принял аксиому о тепловом равновесии, в качестве второй — следующее положение: для каждого состояния всякого тела имеются в непосредственной близости к этому состоянию адиабатно недостижимые состояния. Эта вторая аксиома долженствует заменять второе начало термодинамики.

Весь последующий ход рассуждений становится ясным. Поскольку упомянутая вторая аксиома принята как физическая истина, то отсюда следует, что уравнение для элемента теплоты для всякой системы всегда будет голономным. Следовательно, всегда существует интегрирующий множитель или же обратная ему величина — интегрирующий делитель. Далее, обращаясь к теореме Коши, можно утверждать, что существует бесчисленное множество интегрирующих делителей, которые все построены однотипно как произведение одного из интегрирующих делителей на произвольную функцию величины, находящейся в левой части уравнения под знаком полного дифференциала.

По определению Каратеодори, абсолютная температура тела есть зависящий от температуры множитель в выражении интегрирующего делителя голономного уравнения элемента теплоты; энтропия есть функция, в полный дифференциал которой обращается указанное уравнение после того, как оно разделено на абсолютную температуру. Отсюда легко перейти к выводу всех основных теорем термодинамики. Вот идейная последовательность в развитии метода Каратеодори.

Мне кажется, что такой формально математический подход к установлению важнейших термодинамических понятий не соответствует стилю термодинамических исследований, нарушая физическую ясность и простоту термодинамических положений и сообщая термодинамике бесплодную абстрактность. Действительно, можно ли, например, требовать от студента, чтобы он понял, что такое абсолютная температура после того, как ему сказано, что это есть зависящий от эмпирической температуры множитель в выражении интегрирующего делителя голономного уравнения элемента теплоты. Такие определения не ассоциируются ни с какой физической сущностью и вряд ли могут оказаться полезными, так как влекут за собой отказ от анализа физического содержания рассматриваемых проблем.

Исследования Каратеодори вызвали ряд возражений. Планк высказывается (*Sitzungsberichte d. Preuss. Akad. d. Wiss.*, 1926, 31, 453) против «бесполезных и искусственных осложнений», к которым приводит расчленение второго начала на аксиомы. Иная позиция определена статьями Т. А. Афанасьевой-Эренфест («*Zur Axiomatisierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik*».— *Zeitschr. für Physik*, 1925, 33, 933; 34, 638; «Необратимость, односторонность и второе начало термодинамики».— *Ж. приклад. физики*, 1928, 5, № 3/4, 2—30). Т. А. Афанасьева-Эренфест показала, что двух аксиом недостаточно для построения термодинамики неравновесных процессов, и указала на необходимость четырех аксиом.

Автор сделал попытку (*Изв. АН СССР. Отд. матем. и естеств. наук*, 1937, № 4, 701, 715) изыскать такой метод развития термодинамики, который, будучи в должной степени строг и, по возможности, свободен от логических несовершенств, приводил бы вместе с тем к возможно более отчетливому представлению о физическом смысле термодинамических величин. На этом