

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
МОСКОВСКОЕ ОБЩЕСТВО ИСПЫТАТЕЛЕЙ ПРИРОДЫ
С Е К Ц И Я Ф И З И К И

К. А. ПУТИЛОВ

ТЕРМОДИНАМИКА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1971

Термодинамика. Путилов К. А. Изд-во «Наука», 1971.

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.

Илл.— 43, табл.— 21, библиограф.— 233 назв.

Ответственный редактор
доктор химических наук, профессор
М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Термодинамика относится к тем областям науки, общее изложение которых приобрело почти законченный облик к началу XIX столетия. Тем не менее число издаваемых книг по термодинамике неуклонно растет. Это связано с рядом причин и прежде всего с общим развитием смежных разделов науки, успешно использующих результаты термодинамики и влияющих на ее изложение.

Настоящая книга написана крупным специалистом в области термодинамики покойным профессором К. А. Путиловым. Широкому кругу научных работников, преподавателей, студентов и аспирантов известно его имя как автора курса физики. Более узкий круг лиц знает его «Лекции по термодинамике». Изданные небольшим тиражом 30 лет тому назад, они, несмотря на свою незавершенность, приобрели большую популярность, так как в них строгость и нетривиальность изложения сочетались с ясностью и простотой.

«Лекции по термодинамике» К. А. Путилова давно стали библиографической редкостью, и поэтому инициатива нового издания является весьма ценной и своевременной. Настоящая книга представляет собой существенно дополненные и переработанные «Лекции». Хочется думать, что она будет с интересом принята читателями.

Академик В. А. КИРИЛЛИН

Настоящая книга написана крупным специалистом по термодинамике профессором К. А. Путиловым, скончавшимся в январе 1966 г.

Свои исследования по термодинамике К. А. Путилов начал с уточнения основных понятий и законов¹ и развил систему воззрений, которые были обобщены в цикле лекций, прочитанных им в 1938 г. для аспирантов и научных работников в Университете физико-химии и химической технологии имени академика Н. Д. Зелинского. Эти лекции имели удовольствие слушать немногие счастливы. Но все они, — а среди них были и маститые ученые, — сейчас, спустя 30 лет, вспоминают тот живейший интерес, который они вызывали. Строгость, ясность и глубина изложения сочетались в них с увлекательностью, затрагивая воображение и чувства аудитории. И где? В термодинамике, где, казалось бы, все сводится к унылой череде формул, связанных иногда предельно скромными словесными перемычками. На основе этих лекций вскоре была издана небольшим тиражом книга, давно ставшая библиографической редкостью².

Эта незавершенная автором книга состояла из пяти выпусков, содержащих десять лекций. Первый выпуск был посвящен предварительным сведениям и первому началу термодинамики, второй — второму началу термодинамики, третий — термодинамическим величинам и соотношениям между ними, четвертый — статистическим методам в термодинамике, пятый — закону Нернста. Было намечено опубликовать еще два выпуска, но они не были изданы при жизни автора, как и не подготовленные к печати лекции по термодинамике химических реакций.

В последние годы жизни К. А. Путилов вновь обратился к своему любимому детищу и почти закончил работу над рукописью. В настоящее издание помимо упомянутых пяти выпусков вошли еще четыре новые большие главы, посвященные соответственно теории термодинамических потенциалов, методу подобия в термодинамике, термодинамике химических реакций, легучести и активности.

В предлагаемой вниманию читателей книге целиком или в какой-то степени новым в научном или в методическом отношении представляется следующее.

В первой главе некоторое упрощение аксиоматики термометрии; во второй главе — аргументация правильной трактовки количества тепла. Много существенно важного содержит третья глава. Важными представляются указание на постулат самоненарушимости равновесных состояний и доказательство неравновесности лабильных состояний; экстремальное определение равновесности процесса; представление о квазиравновесных процессах; уточнение понятий об обратимости и необратимости процессов; обоснование термодинамических неравенств и доказательство теоремы о возрастании энтропии; теорема о минимальной теплоотдаче и экстремальный метод оп-

¹ К. А. Путилов. Изв. АН СССР. Отд. матем. и естеств. наук, 1937, № 4, 701, 715.

² К. А. Путилов. Лекции по термодинамике, вып. I—V. Всесоюзн. хим. об-во им. Д. И. Менделеева, Московск. отд. М., 1939.

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 обобщение 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 считал 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.