1975 г. Май *Том 116, вып. 1*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

БИБЛИОГРАФИЯ

536 (049.3)

КЛАССИКА, НЕ ТЕРЯЮЩАЯ АКТУАЛЬНОСТИ

W. Schottky. Thermodynamik. Berlin — Heidelberg — New York, Springer-Verlag, 1973, 619 S.

В настоящее время, когда теория и эксперимент развиваются с такой скоростью, что в течение пяти или десяти лет происходит не только существенное преобразование классических разделов физики, но и возникновение совершенно новых, не существовавших ранее отраслей этих наук, переиздание монографии, вышедшей более сорока лет тому назад, на первый взгляд, может представиться, по меньшей мере, странным, тем более, что это издание не было подвергнуто переработке и не содержит каких-либо дополнений. Однако более внимательное ознакомление с книгой позволяет читателю убедиться, что изложенный в ней материал ни в коей мере не потерял актуальности, а с методической точки зрения изложение весьма близко к идеалу. Это и неудивительно. Имя автора книги Вальтера Шоттки широко известно. Работы, выполненные им в Вюрцбургском и Ростокском университетах и в фирме «Сименс», снискали ему заслуженную славу. Они относятся к самым различным областям физики: электронике, акустике, электронной теории металлов. Эти работы всегда характеризовались общим подходом к решению избранной проблемы, основанным на творческом владении классической физикой. Поэтому и неслучаен интерес к термодинамике, позволяющей с наиболее общих позиций подойти к рассмотрению самых различных физических и химических процессов, связанных с преобразованием различных видов энергии.

В нашей стране и за рубежом издано немало великолепных курсов термодинамики, к которым в первую очередь следует отнести монографии А. Зоммерфельда «Термодинамика и статистическая физика» (переведена на русский язык в 1955 г.), М. А. Леонтовича «Введение в термодинамику» (1952 г.), Э. Ферми «Термодинамика» (переведена на русский язык в 1969 г.). Основные положения термодинамики изложены также в некоторых томах курса теоретической физики Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица (см., например, «Статистическую физику» и «Электродинамику сплошных сред»). Широко известен и курс К. Шеффера «Введение в теоретическую физику»; изложение второго начала термодинамики в нем Макс Планк считал непревзойденным в педагогическом отношении. Различные аспекты прикладных задач термодинамики рассмотрены в многочисленных курсах технической термодинамики, среди которых следует отметить снискавшую популярность в нашей стране монографию В. А. Кириллина, А. Е. Шейдлина и В. В. Сычева «Техническая термодинамика», вышедшую в 1968 г.

Однако ни в одной из известных мне монографий не содержится столь прозрачного изложения основ классической термодинамики, какого сумел добиться В. Шоттки (совместно с Х. Уличем и К. Вагнером) в «Термодинамике».

Монография состоит из трех частей — общей термодинамики, физической термодинамики и химической термодинамики. В первой части рассмотрены величины, определяющие термодинаическое воздействие, оказываемое изучаемой системой на окружающую среду. Такими параметрами являются работа, совершенная системой, количество теплоты, которым она обладает, и ее температура. Автор подчеркивает, что все понятия, основные методы измерений и закономерности, описанные в этой части, заимствованы из эксперимента, тогда как о теории можно говорить лишь в тех отдельных случаях, когда делается попытка описать множество разнообразных фактов, с помощью малого числа основных понятий и закономерностей.

Эта часть весьма невелика по объему (всего 79 страниц), однако, на мой взгляд, она является ключевой, а ясность изложения и точность формулировок основных положений и понятий, с которыми оперирует термодинамика, делает ее совершенно неоценимой не только для новичков, продвижение которых значительно облегчается, благодаря простоте и доступности изложения, но и для специалистов, за счет скрупулезности и филигранности определений.

© Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», «Успехи физических наук», 1975 г.

Вторая часть посвящена изложению физической термодинамики, рассмотрению различного рода закономерностей, связанных с эффектами, обусловленными теплообменом с окружающей средой и работой системы, воздействующей на окружающую среду, причем, как правило, речь идет о системах, пребывающих в состоянии термодинамического равновесия. Она содержит три главы. Первая посвящена гомогенным системам, а вторая — неоднородным. Третья глава, состоящая всего лишь из одного параграфа, посвящена термодинамическим функциям — свободной энергии и гибсовскому термодинамическому потенциалу.

Хотелось бы особо отметить классически ясное, краткое и изящное изложение уравнений состояния идеальных и неидеальных газов. Вызывающее обычно трудности при лекционном изложении объяснение цикла Карно, с моей точки зрения, проведено предельно понятно, несмотря на то, что занимает объем, не превышающий одной страницы. Столь же четким, несмотря на почти телеграфный стиль изложения, является параграф, посвященный уравнению ван-дер-Ваальса и связанным с ним вопросам лабильности изотерм и критических параметров систем газ — жидкость.

В целом, изложение общей и физической термодинамики при конспективной краткости обладает ясностью, которой могло бы позавидовать большинство учебников, где освещение тех же вопросов отличается не только многословием, но и неоправданной сложностью. Представляется поразительным, что такое обилие материала автору удалось совершенно ясно, общедоступно и четко уместить всего лишь на 130 страницах текста. При этом практически все важнейшие закономерности проиллюстрированы хорошо подобранными примерами.

Основной объем книги занимает третья часть — химическая термодинамика, содержащая восемь глав, состоящих из 31 параграфа, и занимающая почти 488 страниц из 619. Даже краткий перечень вопросов, освещенных в этих главах, свидетельствует об энциклопедической полноте этой части книги.

Первая глава посвящена применению термодинамики к описанию химических реакций. Изложение начинается с тщательного анализа границ основных термодинамических понятий для описания химических превращений, на основе хорошо подобранных примеров. По построению этой части книга оказала неизгладимое влияние на авторов различных курсов термодинамики, выходивших после ее появления, и поэтому современному читателю оно кажется совершенно естественным и знакомым. Не надо, однако, забывать при этом, что книга была написана в 1929 г.

Вторая глава посвящена изложению условий равновесия и правила фаз и подробному анализу равновесия в гомогенных и гетерогенных системах. Особый интерес представляют страницы, посвященные гиббсовской формулировке правил фаз, которые великолепно передают не только суть, но и дух знаменитой работы Гиббса «О равновесии неоднородных систем», в которой были введены важнейшие понятия, используемые в современной термодинамике. Глава заканчивается параграфом, иллюстрирующим приложение правила фаз к расчету различных химических процессов, протекающих при соблюдении условий полного и неполного равновесия.

Третья глава представляет особый интерес для специалистов, интересующихся практическими расчетами химических равновесных реакций, и интересна, пожалуй, не только, и не столько, для специалистов по термодинамике, сколько для химиков, физико-химиков и металлургов. С этой точки зрения особенно интересен § 11, в котором приведены весьма удачно подобранные примеры таких расчетов, позволяющих, в частности, проанализировать, как влияют на равновесие изменение температуры и давления, или рассматривающих особенности реакций, протекающих в случае наличия смеси фаз.

Четвертая глава посвящена изложению термодинамики конденсированных фаз, находящихся при температуре абсолютного нуля (теорема Нернста), и термодинамике разбавленных растворов. В этой главе прекрасно изложены вопросы, связанные с вырождением газа в статистиках Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака, подробно и тщательно разъясняется определение статического веса, четко излагается статический смысл теоремы Нернста. С исчерпывающей полнотой рассмотрены и термодинамические особенности поведения молекулярных газов с колебательными и вращательными степенями свободы. Автор весьма удачно вводит понятия активности и коэффициента активности при описании неидеальных систем. Четкое и сжатое изложение этого вопроса словно специально создано для лекционных курсов.

Пятая глава посвящена методам термодинамических расчетов химического сродства и условий химического равновесия. Вызывает восхищение умение автора не только исчерпывающе ясно и без малейшей вульгаризации объяснить самые сложные понятия классической термодинамики и увязать их с квантовомеханическими представлениями (только-только сформировавшимися в момент написания книги), но и связать формальные методы термодинамики с практическими задачами описания химического равновесия и расчета диаграмм состояния двойных систем (см., например, § 22). Трудно даже перечислить лишь кардинальные вопросы химической термодинамики, которые В. Шоттки сумел с необходимой полнотой и редко встречающейся доступностью изложить в этой главе: теорию химического потенциала двойных систем, теорию иде-

альных твердых растворов, планковскую интерпретацию теоремы Нернста, основные соотношения, используемые в криоскопии и эбулиоскопии, термодинамику реакций, протекающих между газовой и конденсированной фазами, основные термодинамические соотношения, используемые в астрофизике, основные положения теории слабых электролитов и др.

Заключительные главы книги (шестая, седьмая и восьмая) посвящены расчету равновесий и стабильности фаз и конкретным примерам применений описанных ранее методов расчета равновесий в однофазных и многофазных системах, реакций, протекающих в газовых смесях, и реакций, протекающих в растворах.

В целом книга представляет собой энциклопедию классической термодинамики, написанную доступно, без тени малейшей вульгаризации и с исчерпывающей полнотой. Книга эта является неоценимым пособием для любого специалиста, проявляющего интерес к термодинамике. Ее построение позволяет легко и быстро разобраться в сути вопроса, а примеры, широко используемые автором, дают возможность ясно представить себе пути практического применения термодинамических методов расчета химических равновесий и реакций.

Мне не хотелось бы говорить о некоторых недостатках книги, как правило, связанных с уровнем развития термодинамики в 1929 г. Так, например, практически не получили освещения вопросы, связанные с термодинамикой необратимых процессов; уровень изложения вопросов, связанных с теорией неидеальных растворов, не соответствует современному и т. д. Однако труд В. Шоттки является исчерпывающей по качеству и объему изложения монографией по классической термодинамике, и в этом его непреходящая ценность.

В. И. Раховский