536.7(049.3)

КЛАССИЧЕСКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Truesdell C., Bharata S. The Concepts and Logic of Classical Thermodynamics as a Theory of Heat Engines.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1977.

Авторы рецензируемой книги — К. А. Трусделл, профессор механики и в университете им. Джона Гопкинса, и С. Бхарата; последний сформулировал и доказал некоторые теоремы и леммы, основная же часть книги и идея ее написания принадлежат Трусделлу, на которого мы и будем в дальнейшем ссылаться. Советскому читателю Трусделл известен по своей книге «Первоначальный курс рациональной механики сплошной среды», перевод которой был выпущен издательством «Мир». Трусделл написал также книги «Термодинамика для начинающих» (1966) и «Рациональная термодинамика» (1969), в которых изложен традиционный подход к построению термодинамики с использованием понятия энтропии в качестве исходного. Данная книга по своему построению термодинамики и по своим целям отличается от предыдущих. Автор попытался построить формальную теорию, используя только те идеи, которые были введены до 1854 г. и пользовался таким математическим аппаратом, который был известен в 1820 г. По мнению Трусделла, книга имеет три основных аспекта: концептуальный, показывающий, как на основе простых и естественных предположений о тепловых машинах, с помощью строгих математических методов могут быть получены все положения традиционной классической термодинамики; исторический, в рамках которого найдены общие черты в аксиоматиках Карно и Клаузиуса, а также отмеченные непримиримые различия между ними; педагогический, так как по своему уровню эта книга представляет собой введение в термодинамику.

Развиваемый здесь путь построения основ термодинамики не похож на общепринятый. Автор не обосновывает существование температуры на основе идей теплового равновесия; более того, подобные доказательства он рассматривает как «прочные круги метафизики». С другой стороны, не делается попыток статистического обоснования существования основных термодинамических величин. По мысли Трусделла, рецензируемая книга является примером трактата, который мог бы появиться в 1854 г., если бы термодинамика была благословлена Эйлером, Коши или Максвеллом, как это произошло с гидродинамикой, теорией упругости и электродинамикой. Автор также воздерживается от замечаний о внутренней природе теплоты, о необратимых изменениях и молекулярном хаосе и нигде не ссылается на понятия теплового равновесия или квазистатического процесса.

В качестве термодинамических параметров Трусделл пользуется только теми, которые «каждый основатель термодинамики рассматривал как первичные». Это — время, объем, давление, температура и величина Q, равная первой производной от количества тепла по времени; назовем ее нагревом. Дальнейшее развитие теории заключается в приложении небольшого числа аксиом и теорем к последовательно обобщаемым областям определения в V — T-координатах.

Вначале вводится общая область определения термодинамических функций как «непустое, связное незамкнутое множество точек в положительном V — T-квадранте». Затем определяется количество тепла — как интеграл от нагрева, и работа — обычным интегралом. После определений процесса, простого процесса и циклического процесса вводится понятие контура и цикла. Контуром названа совокупность процессов, эквивалентных относительно преобразования времени. Цикл соответственно порождается циклическими процессами.

Аксиома I устанавливает существование уравнения существования. В качестве примеров рассматривается идеальный газ и газ Ван-дер-Ваальса. Подробно рассматривается аномальное поведение воды: смена знака изобарического коэффициента теплового расширения. Выводится уравнение для линий с нулевым коэффициентом — пьезотроп.

Следует отметить, что понимание книги очень сильно затрудняется последовательным введением нетрадиционных обозначений. В дальнейшем обозначения и названия по Трусделлу будут переводиться везде, где это возможно, на общепринятый язык.

Аксиома II вводит функции Λ_V и K_V, через которые нагрев выражается как $Q = \Lambda_V(V, T)\dot{V} + K_V(V, T)\dot{T}$. В обычных обозначениях этому соотношению соответствует $\mathrm{d}Q = (\alpha T/\varkappa_T)\mathrm{d}V + C_V\mathrm{d}T$, где α — коэффициент теплового расширения, $\varkappa_T$ — изотермическая сжимаемость. Теоремы 1 и 2 точно определяют обратимость всех процессов, которые подразумеваются в аксиомах I и II, и дают выражения для работы и количества теплоты через основные термодинамические функции, под которыми Трусделл понимает давление, при помощи уравнения состояния выраженное через объем и температуру, а также функции Λ_V и K_V. Аналогичным образом вводятся функции Λ_p и K_p : $Q = \Lambda_p\dot{p} + K_p\dot{T}$, и находятся их выражения через основные термодина-

мические функции. Далее автор определяет адиабатические процессы и доказывает для них теорему Лапласа. Нейтральные точки определяются как точки, в которых совокупности нейтральных точек называются нейтральными кривыми и нейтральными областями.

Каждый раз введение новых понятий, аксиом и соотношений сопровождается их приложением к небольшому числу простых моделей: идеальный газ, газ Ван-дер-Ваальса, гипотетическая жидкость типа воды.

Рассматривая произвольный интегрирующий множитель f для Q, автор вводит функцию H_f, названную им про-энтропией, находит ее связь с основными функциями Λ_V и K_V и указывает, что если в качестве интегрирующего множителя брать обратную температуру, как это сделал Клаузиус в 1854 г., то получается энтропия в обычном понимании.

Следующим шагом является введение циклов Карно. Ординарный цикл Карно есть простой цикл с постоянным знаком Λ_V на линии цикла и внутри него. Процесс Карно является набором циклов Карно, полученных при повторном разделении данного ординарного цикла адиабатами и изотермами. Такие процессы Карно служат принципиальным орудием для анализа соотношений между теплотой и работой.

Основная аксиома Карно записана автором как аксиома III и гласит: для каждого ординарного цикла Карно

$$L(\sigma) = G[(T_1;\ T_2);\ Q_1(\sigma)] > 0;$$

здесь L — работа, T_1 и T_2 — рабочие температуры для цикла Карно, $T_1 > T_2$, Q_1 — поглощенное тепло. Используя теоремы 1 и 2, автор показывает, что функция G линейна относительно своего аргумента Q_1, если σ — цикл из данного процесса Карно:

$$G(T_1;\ T_2;\ Q_1(\sigma)) = F(T_1;\ T_2)Q_1(\sigma).$$

Функция F может быть выражена при помощи произвольных положительной функции h и возрастающей функции g:

$$F(T_1;\ T_2) = \frac{g(T_1) - g(T_2)}{h(T_1)}.$$

Исходя из этого соотношения, автор показывает, что для Q_2 — отданного тепла в данном цикле Карно — справедливо выражение $Q_2(\sigma) = [h(T_2)/h(T_1)]Q_1(\sigma)$, и находит связь между основными функциями Λ_V и K_V и функциями g и h.

Далее Трусделл находит соотношения для основных функций в точках, которые лежат на циклах Карно, не обязательно принадлежащих одному и тому же процессу Карно, показывая, таким образом, как можно освободиться вообще от использования понятия процесса Карно. При этом необходимо, чтобы точки лежали в термодинамическом подмножестве D_{th}, которое получается при исключении из области определения нейтральных и пьезотропных точек. Соотношения связи между g, h и Λ_V, K_V расширяются на всю область D_{th}, на которой функция Λ_V не обязательно имеет всюду один и тот же знак. В D_{th} также существует про-энергия и про-энтропия, соответствующие выбору интегрирующего множителя, выражающегося через функции g и h.

Концепция цикла Карно обобщается и вводятся циклические процессы, названные автором C-процессами. Эти процессы подобны циклам Карно, но на их рабочие температуры T_1 и T_2 не накладывается ограничения $T_1 > T_2$. Теперь возможны процессы, для которых $T_1 \gtrless T_2$. Оказывается, что соотношения, полученные автором для циклов Карно, расширяются и на C-процессы.

Для любых циклических процессов в D_{th} справедливы соотношения $L = JQ$ и $g = Jh + \text{const}$, характеризующие взаимопревращаемость теплоты и работы. Далее показано, что функция h пропорциональна температуре, и получена обычная формула для эффективности цикла Карно.

Трусделл уделяет большое внимание полноте системы аксиом и теорем, обстоятельно разбирает эквивалентность различных теорем и их следствий.

Рассматривая коэффициенты полезного действия для тепловых машин и полученных путем их обращения тепловых насосов, автор находит соотношения между ними и показывает, что тепловая машина с наибольшим к. п. д. не обязательно будет наиболее эффективным холодильником, и наоборот. Затем находится верхняя и нижняя границы для к. п. д. C-процессов и приводятся характеристики тех процессов, в которых эти границы достигаются. Показано, что наибольший к. п. д. имеет только цикл Карно.

Автор вводит термодинамические потенциалы, пользуясь в основном идеями Риша. Фердинанд Риш (1805—1884) — французский инженер, специалист по судовым паровым машинам, опубликовал в 1853 г. большой труд, ныне забытый, в котором он изложил свой подход к построению термодинамики. В книге Трусделла приводится множество исторических отступлений, посвященных возрождению идей Риша, а вся книга, по словам автора, «является попыткой воскресить и дополнить» эти, ныне забытые труды и идеи Риша.

Итак, вслед за Ришем, Трусделл рассматривает свободную энергию, энтальпию и термодинамический потенциал и получает более или менее стандартный набор термодинамических соотношений между производными термодинамических величин и потенциалов. Термодинамические потенциалы вводятся в общем виде, их конкретная форма зависит от выбора функций g и h. Далее Трусделл сводит свою теорию к классической термодинамике Клаузиуса. Для этого он вводит аксиому об универсальности функции G из аксиомы III для любых тел. Для того чтобы доказать первый и второй законы термодинамики в формулировке Клаузиуса, он допускает существование идеального газа с постоянными теплоемкостями на всем V — T-квадранте. При этом первый и второй законы доказываются как следствия ранее полученных более общих соотношений. Кроме того, выясняется, что инвариантность функции относительно изменения масштаба температуры и наличие в качестве рабочего тела идеального газа с отношением теплоемкостей, зависящим только от температуры, снова позволяет построить всю систему классической термодинамики.

В эпилоге Трусделл в наиболее общем виде демонстрирует традиционный подход к построению термодинамики, включающий с самого начала принцип энергии и принцип энтропии. Такой подход развит автором в его книге «Рациональная термодинамика». Автор отмечает слабость своей системы, основанной на циклах Карно, так как все представленные в этой книге теоремы были доказаны только для термодинамической области D_{th} или других специальных подмножеств основной области определения. С другой стороны, теория, основанная на аксиомах энергии и энтропии, без всяких затруднений ведет к результатам, справедливым на всей области определения.

Таким образом, данная книга является экскурсом в область формальной логики, с помощью которой построена непротиворечивая система аксиом и теорем, соответствующая классической термодинамике образца 1854 г. Автор попытался сохранить даже стиль, свойственный ранним научным трактатам, который, впрочем, присутствует и в других его книгах. Вся книга разбита на определения, аксиомы, теоремы, леммы, следствия, замечания, пояснения, схолии и т. п. Каждый пункт имеет номер, иногда с индексом. В тексте масса подстрочных сносок, часто очень большого объема. Ссылки на оригинальные работы, как это и было принято до 1854 г., отсутствуют. Все это, вместе с прекрасным оформлением издания, производит впечатление изысканного математического трактата, но столь мелкое дробление материала вряд ли оправдано с педагогической точки зрения, с которой тоже должна бы, по мысли автора, рассматриваться эта книга. С точки зрения математика доказательство большинства теорем тривиально, а с точки зрения физики или инженера их содержание настолько ясно, что не требует доказательства.

С исторической точки зрения книга более интересна. В ней приведены обширные комментарии, касающиеся оригинальных работ Карно, Клаузиуса и Рипа. Воскрешены некоторые незаслуженно забытые работы Рипа. Подробно описаны различия и аналогии в системах аксиом, принадлежащих этим трем пионерам в развитии термодинамики.

С. В. Антонов