

Н. А. ИЗГАРЫШЕВ. Химическая термодинамика. Научное Химико-техническое издательство (Научно-техническое управление ВСНХ). Ленинград. 1927 ⁴⁾.

Чтобы по какому-нибудь предмету написать удовлетворительный учебник, недостаточно з н а т ь предмет и даже у м е т ь п р и м е н я т ь его; надо в л а д е т ь им, как владеет своим предметом специалист. Пример: множество физиков, химиков, инженеров знает анализ бесконечно-малых и пользуется им как орудием. Но если бы кто-нибудь из них сочинил учебник дифференциального и интегрального исчисления, то, весьма возможно, получилось бы произведение настолько уродливое, что оно вызвало бы самые отрицательные отзывы.

Нечего и говорить о том, чего можно ожидать в случае, если учебник пишется лицом, которое просто-напросто не знает предмета.

Нужно сказать, что термодинамика является из всех физических дисциплин самой отвлеченной; ее аксиоматика, на вид такая несложная, на самом деле представляет значительные трудности; определение ее основных понятий дается весьма не просто. Величины, рассматриваемые в термодинамике, весьма многочисленны и связаны множеством уравнений друг с другом. Лицу неискушенному легко ошибиться в установлении зависимости между этими уравнениями. Из всех физических дисциплин термодинамика всего более насыщена логикой; в этом отношении она сходна с математикой.

Какие трудности могут возникнуть при рассмотрении основных термодинамических понятий видно из того, что две такие научные силы, как А. Пуанкаре и М. Планк, радикально разошлись в определении логической природы принципа энергии; согласно Пуанкаре, этот принцип есть нечто вроде тавтологии или замаскированного условия, тогда как, согласно Планку, это — экспериментальный закон.

Неудивительно, что хотя термодинамика, подобно математике, является сложной и рядом необходимым орудием для физика, химика, инженера, но далеко не всякому химику, физiku, инженеру удастся с успехом изложить ее основы.

Правильность этого положения подтверждается, между прочим, печальным примером автора вышеназванной книги. Из этой книги будет в дальнейшем приведено несколько цитат. При этом я оставляю в стороне различные сравнительно второстепенные погрешности, как то: мелкие ошибки; случаи неясного, сбивчивого, поверхностного, вообще неудачного изложения; туманные, бессодержательные фразы; путанные обозначения; стилистические неграмотности. Я буду останавливать внимание читателя лишь на тех случаях, где автор делает крупные ошибки против логики, против методических требований и прогив научной истины (причем замечу, что приводимый здесь список крупных ошибок не является исчерпывающим).

Стр. 7. „Достаточно совершенного, общего определения понятия энергии не существует“.

Это было бы очень печально, так как подрывало бы не только термодинамику, но и всю физику! К счастью, такое определение существует; его можно найти, напр., в „Термодинамике“ Планка, § 56.

Стр. 8. „Тепловая энергия является произведением температуры — фактора интенсивности и теплоемкости — фактора емкости“.

Непонятно, что разумеет проф. Изгарышев под „тепловой энергией“, и неясно, о какой „температуре“ он говорит; во всяком случае, высказанное в такой общей форме положение является неверным.

Стр. 9. В коротеньком параграфе, посвященном первому закону термодинамики, проф. Изгарышев рассматривает некоторый процесс, который он ведет „строго обратимым образом“. При этом он не дает ни определения процесса, ни определения обратимости и не говорит, что он понимает под „строгой обратимостью“. Понятие обратимости настолько кардинально и в то же время настолько деликатно (к тому же этот русский термин является, к сожалению, двусмысленным, заменяя

4) Издание, по видимому, второе.

собой то французское *reversible*, то французское *renversible*, что подобная легкость обращения с основной терминологией на первых страницах учебника является совершенно недопустимой.

Стр. 9—10. Вообще параграф, посвященный первому закону термодинамики, изложен плохо: точной словесной формулировки первого закона не дано ¹⁾; он выражен лишь неотчетливым (по причине двойного знака $\pm$) равенством $\Delta U = A \pm q$, причем как следует не объяснено ни что такое A , ни что такое q , и не сказано самое главное: что внутренняя энергия термодинамической системы определяется ее состоянием. Рассуждение, занимающее самый конец стр. 9 и начало стр. 10 (изложенное, надо сказать, до крайности сбивчиво), приводит к выводу, что убыль внутренней энергии системы лишь в том случае наверное не зависит от пути между данными двумя состояниями, если один из этих путей обратим. Таким образом применимость первого закона ставится в зависимость от обратимости процессов, что принципиально совершенно неправильно.

Стр. 10. „В случае повышения температуры при постоянном объеме давление увеличивается на постоянную величину, независимую от природы газа и равную $\frac{1}{273}$ давления при изменении температуры на 1°C “. Эта формулировка газового закона неверна.

Стр. 12. Проф. Изгарышев дает цифровые значения постоянной уравнения Клапейрона: $R = 0,0821$ и т. д. Но так как он не сказал, какое количество газа он рассматривает, то неискушенный читатель не подчеркнет для себя из этих значений R ничего кроме больших недоумений.

Стр. 13. „Газовые законы имеют безусловное значение лишь для так называемых идеальных газов; для неидеальных газов наблюдаются некоторые отклонения, которые во многих случаях необходимо принимать во внимание, особенно при температурах, лишь немного превосходящих критическую температуру каждого газа или лежащих ниже последней“.

Это ошибочно. Дело не в температуре, а в плотности.

Стр. 13. „Основным свойством внутренней энергии является то, что она 1) зависит от температуры среды и 2) не зависит от объема и давления... Положение 2) было доказано экспериментально Джоулем и Томсоном“.

Эти строки представляют совершенно превратное изложение весьма важных фактов. Дело в том, что для характеристики состояния простейших термодинамических систем употребляются чаще всего переменные T , v , p ; но эти переменные связаны уравнением состояния $T = f(v, p)$, следовательно из них только две независимы. Внутренняя энергия U системы будет вообще функцией обеих этих независимых переменных; исключение представляют идеальные газы: для них можно вполне определить U с помощью одной переменной, а именно с помощью T (закон Джоуля) ²⁾. Что касается реальных

¹⁾ Проф. Изгарышев говорит (стр. 8): „Первый закон термодинамики... может быть сформулирован следующим образом: невозможно создать такую машину, которая производила бы работу из ничего (,) или иными словами в природе не может существовать *perpetuum mobile* первого рода“. Но этот принцип уж потому не тождествен первым законам термодинамики, что он охватывает значительно более широкую область явлений, чем область, рассматриваемая в термодинамике.

²⁾ Однако можно (вопреки тому, что говорит проф. Изгарышев) выразить U для идеального газа (с постоянными теплоемкостями) и так:

$$U = \frac{c_v}{R} np + \text{const.},$$

следовательно в функции объема и давления, помимо температуры; это возможно, разумеется, и для других простых термодинамических систем. — только функции будут более сложные.

газов, то для них, как доказано опытами Джоуля и Томсона, имеет место более сложное соотношение $U = \varphi(T, v)$. Ошибки проф. Изгарышева заключаются в следующем. Во-первых, он излагает дело так, как будто бы все три переменные T, v, p были независимы друг от друга. Во-вторых, в его изложении выходит, что для **в**сяких термодинамических систем (а не только для идеальных газов) U является функцией одного T . В-третьих, его „положение 2“ (если привести это положение к правильной форме) было Джоулем и Томсоном не доказано, а наоборот — опровергнуто¹⁾.

Стр. 14. „Хотя газовые частицы движутся с различными скоростями, однако, по статистическим законам больших чисел, можно принять, что в той или иной системе все частицы несутся с некоторой скоростью u , являющейся средней из всех отдельных соответствующих величин“.

Причем тут „статистические законы больших чисел“? И сколько их, — этих законов?

Стр. 14—15. „Средняя живая сила (кинетическая энергия) каждой частицы будет равна $\frac{mu^2}{2}$ —, согласно учению о движении. кинематике“.

Комментарии, конечно, излишни...

Стр. 15—16 посвящены выводу формулы давления газа по кинетической теории. Относящиеся сюда рассуждения (которых не выписываем полностью за недостатком места) представляются в высшей степени странными. Укажу особо лишь три ошибки. Во-первых, проф. Изгарышев получает формулу $pv = \frac{mn^2N}{3}$, не славшись ни на какую общую истину механики. Во-вторых, поразительно следующее место: „Количество движения параллельно ребру первому до столкновения со стенками представится произведением mv , а потому, при ударе о противоположную стенку и при последующей временной остановке, частица отдаст количество движения, равное mv , если принять, что она направляется перпендикулярно к стенке. Отражаясь обратно, те же частицы получат равное количество движения mv и, таким образом, общее его значение для каждой частицы будет равно в сумме $2mv$ при одном ударе“. Далее проф. Изгарышев всюду называет „количеством движения“ то, что на самом деле есть приращение количества движения за единицу времени. В-третьих, скорость u , результирующую компонент скорости v, u, z (весьма неудачное обозначение!), проф. Изгарышев считает за „скорость частицы по всем трем направлениям“.

Стр. 17. Для равных объемов двух газов, находящихся при одинаковом давлении и одинаковой температуре, проф. Изгарышев пишет равенство

$$\frac{2}{3} N_1 \cdot \frac{m_1 u_1^2}{2} = \frac{2}{3} N_2 \cdot \frac{m_2 u_2^2}{2}$$

а затем говорит: „Так как при одинаковой температуре обонх газов, живые силы их частиц равны

$$\frac{m_1^2 \cdot u_1^2}{2} = \frac{m_2^2 \cdot u_2^2}{2} \text{ (sic! А. В.),}$$

то, следовательно, $N_1 = N_2 \dots$ Таким образом, исходя из принципов кинетической теории, мы пришли к выводу закона, известного под названием закона Авогадро — Жерара“.

¹⁾ Четвертая ошибка заключается в утверждении, якобы U „зависит от температуры среды“. Но будем думать, что „среды“ — обмолвка вместо „системы“.

Самый существенный пункт доказательства. — равенство живых сил молекул обоих газов, ничем не мотивирован. А потому „вывод закона, известного под названием закона Авогадро-Жерара“ сводится к злоупотреблению доверчивостью читателей.

Стр. 17. „Если мы возьмем 1 куб. см. водорода (при каких условиях, не говоря! А. В.), то масса его M будет равна 0,000099 гр., давление 1033,3 на 1 кв. см. или $1033,3 \times 980,6$ абс. единиц“.

Что можно сказать тут?

Стр. 20. „Часть энергии, способная превращаться в какую-либо работу, называется свободной энергией или работой процесса“.

Определение совершенно непригодное: тем более, что оно по существу не отличается от определения энергии вообще, данного проф. Изгарышевым на стр. 7 („все то, что производит работу“). Весь параграф о свободной энергии представляет собою образец неясного изложения. Понять что-нибудь здесь начинающему читателю невозможно.

Стр. 23. „Теплоемкостью называется теплота, воспринимаемая телом при его нагревании“.

Дав такое совершенно неверное определение теплоемкости и присоединив к нему (верное) определение удельной теплоемкости, проф. Изгарышев говорит: „Следовательно (?), теплоемкостью характеризуется изменение полной внутренней энергии системы с температурой, или

$$c = \frac{du}{dT} = \frac{dQ}{dT}.$$

Это — грубая ошибка. Теплоемкость c (если ее правильно определить) равняется $\frac{dQ}{dT}$, но вообще не равняется $\frac{dU}{dT}$, потому что вообще $dU \neq dQ$.

Стр. 24. Проф. Изгарышев рассматривает теплоемкости газов, причем всюду обозначает теплоемкость при постоянном давлении через C_p , а теплоемкость при постоянном объеме через C_v (как будто бы p и v здесь — множители). Он говорит: „Величина C_p больше C_v , так как газ, нагреваемый при постоянном давлении, меняет свой объем, расширяется и совершает некоторую внешнюю работу, требующую затраты тепла. Поэтому $C_p = C_v + a$ где a — часть тепла, переходящая в работу“.

Оставляя в стороне чрезвычайную неясность изложения, укажу лишь на логическую ошибку, которая делает заключение иллюзорным: проф. Изгарышев забыл сослаться на закон Джоуля, из которого вытекает, что в обоих сравниваемых процессах газ испытывает одинаковое изменение внутренней энергии.

Проф. Изгарышев продолжает: „Работа газа a представляется произведением давления p на объем v (sic!) и, будучи выражена в калориях и отнесена к одному градусу, выразится величиною $\frac{pv}{T}$, а потому мы получим:

$$C_p = C_v + \frac{pv}{T} \dots \dots \dots (8).$$

Принимая во внимание уравнение Клапейрона $pv = RT$, определим значение

$$\frac{pv}{T} = R$$

и подставим его в выражение (8), которое примет вид: $C_p = C_v + R$.

Остановимся лишь на самых грубых ошибках, имеющихс в этом отрывке. Работа газа равна не произведению давления на объем, а произведению (или постоянного или среднего) давления на приращение объема, т. е. она равна

р.Δг. Чтобы эту работу „отнести к одному градусу“, нужно ее разделить не на T (что не имеет смысла), а на приращение температуры ΔT . Получаемое частное, как вытекает из уравнения Клапейрона, равно R . Если проф. Изгарышев пришел, таким образом, в конце концов к верному выводу, то это — потому, что сделанные им (только что указанные) две ошибки компенсировали друг друга. Слова проф. Изгарышева относящиеся к работе а: „будучи выражена в калориях“, — обязывали его снабдить выражение этой работы делителем J (механический эквивалент калории), что им не сделано.

Далее находим совершенно неудачное определение молекулярной теплоемкости, как, „удельной теплоемкости, отнесенной к одному молю вещества“.

Далее читаем: „Аналитическим выражением для теплоемкости C_v является дифференциальное частное (частный дифференциал при постоянном объеме)

$$\left(\frac{du}{dT} \right)_v = C_v;$$

аналогично теплоемкость C_p выразит я:

$$\left(\frac{du}{dT} \right)_p = C_p.$$

Во-первых, дифференциальное частное и частный дифференциал — не одно и то же. Во-вторых, хотя формула

$$\left(\frac{dU}{dT} \right)_v = C_v$$

верна, но формула

$$\left(\frac{dU}{dT} \right)_p = C_p$$

не верна. У проф. Изгарышева эти формулы, как приходится догадываться, появились на почве его манеры писать индексы, как множители: ведь если (см. выше)

$$C = \frac{du}{dT},$$

то действительно

$$C_v = \left(\frac{du}{dT} \right)_v$$

и

$$C_p = \left(\frac{du}{dT} \right)_p.$$

Стр. 25. „Определение величины C_v и в особенности C_p путем непосредственных измерений представляет довольно значительные трудности, а потому было выполнено лишь для сравнительно небольшого числа газов и при недостаточно большом разнообразии температурных условий. Поэтому интерполяционная, эмпирическая формула (10) не является достаточно надежной“.

Здесь все перепутано, все неверно. Именно c_p определяется экспериментально без особенного труда; эта функция определена для многих газов (около полусотни); C_v также определено примерно для дюжины газов, иногда в весьма значительных температурных интервалах. Формула (10) была бы вполне надежна, если бы при помощи ее выражать c_p или c_v ; но что автор понимает под C — неизвестно, а потому и формула не имеет никакого определенного смысла.

Стр. 29. Независимость внутренней энергии идеального газа от объема при постоянной температуре проф. Изгарышев сводит к „опыту Джоуля-Томсона“.

Между тем именно опытами Джоуля-Томсона было доказано, что внутренняя энергия газов зависит и от объема!

Стр. 42. „Наиболее общей его (второго закона термодинамики. А. Б.) характеристикой (?) является следующее положение.

Естественные, самопроизвольные процессы могут совершаться в какой-либо замкнутой системе лишь в том случае, когда они связаны с уменьшением фактора интенсивности энергии ¹⁾, т. е. когда этот фактор в конце процесса приобретает меньшую величину, чем в ее (?) начале“.

В предыдущем изложении проф. Изгарышев не указал правила, которое позволяло бы определить, какой из двух множителей энергии является фактором интенсивности. Раз это так, то данная формула, даже если бы она была верна, не выражала бы закона природы; она только служила бы средством для определения „фактора интенсивности“.

Но она и неверна. Проф. Изгарышев иллюстрирует высказанный им „закон“ примером перехода тепла с одного тела на другое, не замечая, что этим примером обессиливается выставленный „закон“. Ведь если между теплым телом и холодным телом происходит передача теплоты, то хотя, с одной стороны, мы имеем „уменьшение“ температуры (фактора интенсивности), но, с другой-то стороны, (у более холодного тела) мы имеем увеличение этого фактора! Кроме того: как оценит проф. Изгарышев, чему равнялся фактор интенсивности для данной системы в начале процесса, когда температуры обоих тел были различны? Возьмем простейший случай: два данные тела имеют равные массы, состоят из одного и того же материала и имеют: одно — температуру t_1 , другое — температуру t_2 . Окончательная температура, как известно, будет $\frac{t_1 + t_2}{2}$. Чем здесь оправдывается положение проф. Изгарышева:

„этот фактор в конце процесса приобретает меньшую величину, чем в начале“?

Стр. 43. Грубой ошибкой является подведение такого явления, как течение воды из высших мест в низшие, под второй закон термодинамики, с которым указанное явление не имеет ничего общего.

Стр. 44. „Наиболее ценною является свободная, т. е. способная к превращению, энергия“ ¹⁾.

Всякая энергия способна к превращению. Важному понятию „свободной энергии“ присущ специфический смысл, который проф. Изгарышевым даже не затронут.

Стр. 45. Проф. Изгарышев формулирует второй закон еще иначе, и опять совершенно неверно: „*Нельзя создать такой машины, которая бы непрерывно без потерь превращала энергию из одного вида в другой*“ ¹⁾, т. е. *perpetuum mobile* второго рода является невозможным“.

Во-первых, *perpetuum mobile* второго рода есть совсем не „такая машина, которая непрерывно (?) без потерь (что это значит? А. Б.) превращает энергию из одного вида в другой“. Во-вторых, нет ничего легче, чем осуществить машину, которая бы функционировала в том смысле, невозможность которого утверждает проф. Изгарышев. Стоит взять, напр., электромотор, зажать вал его между тормозными колодками и привести мотор в движение. Мотор будет „непрерывно без потерь“ превращать электрическую энергию в тепловую.

Стр. 45. О термодинамическом потенциале $U - TS + Apr$ проф. Изгарышев высказывает такое суждение: „В силу большой сложности вычислений с помощью этой функции, она имеет значение лишь для ограниченного количества научно-технических расчетов“.

Во-первых, „сложность вычислений“, которую пугает читателя проф. Изгарышев, вовсе не так велика; во-вторых, термодинамический потенциал указанной

¹⁾ Курсив автора.

формы имеет очень широкую сферу применения, — например, ко всем реакциям, протекающим при постоянной температуре и постоянном давлении.

Стр. 47. Ошибка совершенно исключительного свойства! Под именем цикла Карно проф. Изгарышев описывает совсем иной процесс, а именно цикл Стирлинга (по двум изотермам и двум изохорам).

Стр. 48. Второй и четвертый процессы мнимого „цикла Карно“ происходят, по проф. Изгарышеву, при постоянном объеме. Относительно этих процессов проф. Изгарышев делает следующее неожиданное замечание: „Строго говоря, процессы 2-го и 4-го (sic!) должны были бы выразиться на фиг. 6 гиперболами (это процессы-го при постоянном объеме в диаграмме vp выражаются гиперболами! А. Б.), но, принимая во внимание, что все изменения системы весьма малы, можно (!) вместо гипербол ввести прямые линии“.

Стр. 58. Написавши уравнение

$$\frac{d\lambda}{dT} = (\alpha - \alpha_0) + 2T(\beta - \beta_0),$$

проф. Изгарышев говорит: „интегрируя это выражение между T_0 и T , имеем:

$$\lambda = \lambda_0 + (\alpha - \alpha_0) T + (\beta - \beta_0) T^2.$$

Как видно, проф. Изгарышев не имеет правильного представления о различии между интегралом определенным и неопределенным!

Стр. 124. „Работа, производимая испаряющейся жидкостью, при увеличении первоначального объема ее v_1 до v_2 , может быть представлена (согласно уравнению 7) выражением

$$A = RT \ln \frac{v_2}{v_1},$$

причем, так как v_1 весьма мало по сравнению с v_2 , а $v_2 = \frac{1}{\pi}$ (π — давление пара), то уравнение приобретает вид $A_e = -RT \ln \pi$ “.

В этих немногих строках нагромождение грубейших ошибок. Во-первых, работа, производимая испаряющейся жидкостью, не выражается формулой $RT \ln \frac{v_2}{v_1}$. Во-вторых, если в указанной формуле v_1 будет весьма мало по сравнению с v_2 , то на этом основании формула никоим образом не превращается в $RT \ln \pi$ (как думает проф. Изгарышев). Наконец, и соотношение $v_2 = \frac{1}{\pi}$ ошибочно.

И т. д. и т. д.

Нужно ли говорить, что книжка эта совершенно не пригодна к тому употреблению, для которого ее, предназначали (см. предисловие) автор и издательство?

А. Бачинский.

Ответственные редакторы: П. П. Газарев и
А. В. Шнольский.

Главлит № 03412

Гиз 24699.

Заказ № 5443.

Тираж 1350 экз.

1-я Образцовая типография Госиздата. Москва, Пятницкая, 71.