

правильной заменой принципа В. Томсона, поскольку принцип Каратеодори не учитывает статистического характера второго принципа термодинамики; далее Планк показывает, как то ценное, что имеется в методе Каратеодори (обоснование второго принципа без помощи круговых процессов и идеальных газов) может быть дано иным способом. Констамм, однако, настаивает, что различие во взглядах Каратеодори (и его сторонников) и Планка не может влиять на вопросы равновесия в макроскопических системах.

Отметим еще одну новую главу в 3-м издании „Термостатика“, посвященную теореме Нернста и принципу недостижимости абсолютного нуля. Этим вопросам отведено всего лишь 9 страниц, и они не столько излагаются, сколько дебатированы; чувствуется холодное и сдержанное отношение Констамма к этим новым моментам в термодинамике.

Два последних отдела книги, о равновесии в системах, находящихся под действием внешних сил и о термодинамической теории капиллярности, в новом издании не претерпели существенных изменений.

Несомненно, что „Термостатика“ ван дер Ваальса и Констамма представляет весьма крупный труд, мимо которого не может пройти ни один специалист, но, конечно, это не учебник для начинающих.

А. Раковский.

1. I. R. Partington. *Chemical thermodynamics. An introduction to general thermodynamics and its applications to chemistry* 1924 г. Pp. 275.
2. O. Sackur. *Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik*. 2. Auflage von Cl. v. Simson Berlin Springer, 1928 г., Pp. 347.
1. Партингтон. Химическая термодинамика.
2. О. Закур. Учебник термохимии и термодинамики.

В области термодинамики имеется много учебников, посвященных основам и приложениям к технике, но учебников, которые излагали бы в доступной форме не только первые два принципа, но и учение о равновесии в физико-химических системах, очень мало. Ряд весьма ценных книг, именующихся учебниками по термодинамике, на самом деле таковыми не являются; такие труды как курсы Дюгема, Планка, ван дер Ваальса и Констамма и др., являются отражением личных взглядов и работ авторов и пытаются изложить ряд термодинамических вопросов под углом зрения своих идей; такие курсы однобоки; начинающий, изучивший, скажем „Термодинамику“ Планка, конечно, ознакомится с двумя принципами термодинамики, но для него останутся недоступными 99% текущих журнальных статей, посвященных термодинамике химических процессов просто потому, что две трети книги Планка имеют целью показать, что новая, предложенная им характеристическая функция вполне успешно решает ряд вопросов физической химии. Знакомство с такими курсами, назовем их творческими, обязательно для лиц, специально работающих в области термодинамики, но не для начинающих.

Для последних нужны „педагогические“ учебники, в которых предмет излагается не однобоко, а с точки зрения различных методов трактовки тем. Написать такой учебник по термодинамике — вещь очень трудная, если вообще она выполнима. Дело не в том, что количество вопросов, подлежащих термодинамическому освещению, огромно, и что поэтому каждый учебник, чтобы не превратиться в справочник, должен сознательно ограничить список вопросов, а дело в том, что один и тот же вопрос может быть обработан разными термодинамическими методами.

В настоящее время среди термодинамических методов наиболее важными являются два. Один из них, в наиболее чистом виде проводимый голландской школой и имеющий много сторонников среди ученых других стран, это метод Гиббса, оперирующий с основными характеристическими функциями, главным образом ϕ — и ζ — функциями. Второй метод, вытекающий из работ Гельмгольца и вант Гоффа и глубоко проникший в физическую химию благодаря Нернсту, оперирует с так называемой максимальной работой. Есть много учебников, из которых начинающий совсем не выносит или выносит очень смутное представление об отношении максимальной работы к свободной энергии (ϕ — функции); попадаются даже учебники, в которых говорится что ζ — функция — громоздка и имеет второстепенное значение. Еще недавно немецкая школа физико-химиков стремилась обрабатывать все равновесия, как при постоянном объеме, так и при постоянном давлении с помощью одной только функции максимальной работы. А. Поскольку максимальная работа совершается за счет падения свободной энергии, она является функцией от объема и температуры; только при этих переменных мы получаем наиболее простые соотношения. Если мы перейдем к явлениям равновесия при постоянном давлении и захотим изучить их с помощью той же максимальной работы, то получим очень сложные и запутанные соотношения, в которых легко заблудиться; сколько надо труда и осторожности, чтобы получить в этом случае правильные результаты, лучше всего показывают работы Вегшейдера, посвященные учению о химическом сродстве. Между тем эти вопросы решаются сравнительно легко, если мы предоставим одинаковые права гражданства двум функциям ϕ и ζ , первая $\phi = f(v, T)$; вторая $\zeta = \varphi(p, T)$. Очевидно, желая оперировать с максимальной работой мы должны различать две такие работы, при постоянном объеме и постоянном давлении.

Первая, и кажется единственная, попытка написать педагогический учебник термодинамики, который бы подготовил начинающего к чтению работ разных школ, принадлежит Партингтону. Его книга „A text-book of Thermodynamics“ (1913 г.) ставит себе такую цель, но выполнение едва ли можно назвать удачным, так как в результате получился довольно сухой и скучный справочник. Это чувствовал и автор, почему он решил почти заново написать учебник „Chemical Thermodynamics“, 1927 г., сильно отличающийся от первого; автор излагает здесь первый метод двух функций, но достаточно говорит и о методе максимальной работы. Учебник много

выиграл в объеме, простоте и большей интересности. Кроме глав о химическом равновесии в различных системах имеются главы, посвященные электрохимии, капиллярности, теореме Нернста и теории квантов. Каждая глава заканчивается собранием, подчас большим, задач (с ответами). Пожалуй, эта книга — наиболее типичный и до настоящего времени удачный учебник термодинамики для начинающих. Перевод его на русский язык я считаю весьма желательным.

Книга Закура является наиболее удачной попыткой дать учебник термодинамики в духе немецкой школы, но уже с учетом значения характеристических ϕ и ζ -функций. Здесь читателю уже ясна связь между максимальной работой и свободной энергией, но так как автор очень скоро переходит к методу максимальной работы, то ряд вопросов равновесия при постоянном объеме и постоянном давлении не достаточно ясен. В общем Закур затрагивает некоторые вопросы глубже, а также и математическая сторона, изложенная у него, серьезнее, чем у Партингтона. Новое издание вышло под редакцией Симсона, и так как со времени выхода первого издания прошло 16 лет, то редактору пришлось две главы, а именно о теплоемкостях и о теореме Нернста, написать заново.

А. Раковский.

S. C. Lind. The chemical Effects of alpha-particles and Electrons. Second revised and enlarged Edition. American Chemical Society Monograph Series.— The Chemical Catalog Co. New York. 1928. Pp. 252.

Линд. Химические действия α -частиц и электронов.

Особый интерес и значение фотохимических реакций для понимания природы химических процессов состоит в том, что в случае действия света определенной длины волны мы имеем дело с совершенно однозначными исходными условиями. В самом деле, частота действующего света определяет величину поглощаемого реагирующей молекулой кванта. Таким образом мы заранее знаем тот избыток энергии, который получает каждая реагирующая молекула. С другой стороны, откуда мы остаемся в области оптических частот, размеры этого избытка энергии соизмеримы с работой диссоциации молекулы. Поэтому все, что может произвести поглощенный квант — это заставить молекулу испытать распад, непосредственно или в результате последующего соударения. Даже в тех случаях, когда величина кванта превосходит работу ионизации молекулы, — избыточная энергия, сообщаемая выброшенному электрону, недостаточно значительна, чтобы он мог в свою очередь активировать дальнейшие молекулы. Именно поэтому, при отсутствии побочных химических процессов, происходящих после активации поглощающей молекулы, число прореагировавших молекул должно быть равно числу поглощенных световых квантов, как это и утверждает фотохимический закон эквивалентности. Таким образом при фотохимической реакции избыток энергии каждой „активной“ молекулы и число „активных“ молекул в точности определяются величиной светового кванта.