

Основанія теоріи химическаго равновѣсія.

ВСТУПИТЕЛЬНАЯ ЛЕКЦІЯ

Приватъ-доцента П. Д. Хрущева.

Прошедшая четверть вѣка была эпохой расцвѣта т. наз. структурной химіи, или химіи строенія тѣлъ. Нѣсколько геніальныхъ умовъ пробили брешь въ недоступную твердыню, а за ними блестящая плеяда талантливыхъ ученыхъ быстро разработала почти всѣ пути неизвѣданной области. Подъ руководствомъ нѣкоторыхъ общихъ понятій и догадокъ были изобрѣтены методы, установившіе на почвѣ синтетическаго опыта генетическую связь между „формами“ химическихъ соединений, преимущественно органическихъ, „формами“—въ смыслѣ характера цѣпообразнаго сочетанія элементовъ. Такое строеніе тѣла опредѣляетъ исторію развитія одного соединенія изъ другихъ и позволяетъ намъ, путемъ *разсужденія*, предвосхищая опытъ, заключать о возможности опредѣленнымъ способомъ, искусственно, воспроизвести въ лабораторіи данное сложное тѣло. Химикамъ пришлось въ то время освоиться съ основными понятіями новыхъ ученій, способами разсужденія и практическими приѣмами, которые могли одни привести къ успѣшной работѣ въ этой заманчивой области. Тутъ ужъ не было эксперимента наугадъ, „на счастье“; надо было умѣть продумать вопросъ, поставить задачу согласно установленнымъ законамъ химическаго синтеза, свободно владѣть структурными формулами и уравненіями превращенія тѣлъ.— Я живо помню, какъ покойный А. М. Бутлеровъ, открывая въ петербургскомъ университетѣ курсъ органической химіи, главнымъ образомъ для изложенія методовъ изслѣдованія строенія тѣлъ, говорилъ о желаніи своемъ помочь молодымъ химикамъ привыкнуть „думать химически“, т. е. исполнѣ проникнуться новыми приѣмами мысли. Его желаніе осуществилось; думами и работами своими русскіе ученые по органической химіи заняли, какъ всѣмъ извѣстно, почетное мѣсто въ исторіи европейской науки.

Далеко не обладая авторитетными правами А. М. Бутлерова, я однако желалъ бы, хоть въ малой долѣ и въ мѣрѣ моихъ скромныхъ силъ, послѣдовать его примѣру, на порогѣ *новой* эпохи развитія химическихъ знаній, эпохи, въ которую мы едва вступили. Я хотѣлъ бы помочь молодымъ русскимъ химикамъ, будущимъ воздѣлывателямъ богатой нивы теоретической химіи, освоиться съ приемами мысли и изслѣдованія, среди установки которыхъ мы теперь живемъ, помочь на правахъ болѣе стараго и опытнаго товарища.

Мы вступили въ эпоху изученія *химической динамики*, въ смыслѣ *δύναμις* (силы), т. е. изслѣдованія дѣйствія химическихъ силъ. Вопросы, сюда относящіеся, требуютъ разсужденій особаго рода, почерпнутыхъ по существу изъ механики и теоретической физики, и химику прежняго склада приходится въ извѣстной мѣрѣ переучиваться и вводить совсѣмъ новыя понятія въ кругъ своего обычнаго мышленія. Конечно дѣло это не совсѣмъ уже ново и отчасти излагалось въ Харьковскомъ университетѣ въ общихъ курсахъ; но такъ какъ новая область еще не получила самостоятельнаго права гражданства, то читалась лишь частью *среди* курса физико-химіи, не вошла въ установленную программу преподаванія. Мнѣ кажется однако, что болѣе подробное разсмотрѣніе химической динамики, отдѣльнымъ курсомъ, особенно уместно здѣсь, въ Харьковѣ, такъ какъ одинъ изъ первыхъ ея провозвѣстниковъ былъ всѣми нами глубокочтимый Н. Н. Бекѣтовъ. Я думаю содѣйствовать продолженію и развитію его идеи, если приглашу интересующихся этимъ важнымъ предметомъ обсудить вмѣстѣ нѣсколько вопросовъ этого порядка и войти въ привычку думать о задачахъ, разрѣшаемыхъ методами химической динамики.

Дѣло идетъ объ изученіи не самихъ химическихъ тѣлъ, ихъ состава, строенія и исторіи развитія, а объ изслѣдованіи законовъ химическихъ *явленій*, т. е. тѣхъ процессовъ, гдѣ *химическая* энергія элементовъ и соединений вступаетъ во взаимодѣйствіе, въ борьбу, съ иными формами энергій или работоспособностей. Въ частности это взаимодѣйствіе энергій можетъ происходить между одной *парой* элементовъ, или ихъ группъ, съ другой парой элементовъ, или группъ элементовъ, при чемъ происходитъ сложное взаимодѣйствіе между всѣми сочетаніями участвующихъ составныхъ частей, нѣкоторое *bellum omnium contra omnia*, замѣняющееся миромъ и уснокоеніемъ лишь при новой разгруппировкѣ частей.

Прежде представляли себѣ, что химическая энергія, *ultima ratio* этихъ явленій, дѣйствовала благодаря нѣкоторой *силѣ*, какъ бы тянувшей гипотетическіе атомы другъ къ другу, въ большей или меньшей

степени, смотря по ихъ химической природѣ. Силу эту давно окрестили именемъ „химическаго сродства“, *affinité*, и приписывали ей сдерживаніе атомовъ, въ частицахъ, состоящихъ на лицо до и послѣ реакцій. Однако понятіе это оставалось до сихъ поръ почти безплоднымъ, на немъ не удалось построить теорію химическихъ явленій, могущую дать методъ и ключъ ко всѣмъ представляющимся задачамъ. Причины этого безплодія могутъ выясниться изъ слѣдующихъ соображеній. Если даже признавать правильность атомистической гипотезы, такъ сказать зернистаго состава тѣлъ, то мы всетаки не знаемъ ни разстояній между частицами, ни ускореній отъ межчастичныхъ силъ; при такомъ положеніи дѣла нельзя удивляться вполне отрицательному отношенію къ понятію „химическаго сродства“ такихъ людей какъ St. Cl. Deville, который проницательно сравнивалъ годность этого понятія съ подобнымъ же понятіемъ всемірнаго тяготѣнія, если астрономія не знала бы ни законовъ Кеплера, ни закона Ньютона; мы имѣли бы въ своемъ распоряженіи довольно неопредѣленное представленіе, изъ котораго нельзя было бы извлечь ни одного точнаго вывода.—Кромѣ того прежнее понятіе о „силѣ химическаго сродства“ бралось изъ области самыхъ простыхъ и элементарныхъ механическихъ явленій, въ родѣ движенія матеріальной точки подъ вліяніемъ силы, съ перемѣщеніемъ по направленію этой силы. Между тѣмъ химическія тѣла являются сложными системами, системами связными (*à liaisons*), и съ конфигураціей постоянно мѣняющейся во время совершенія химическаго процесса. Такіе случаи принадлежатъ къ наиболѣе сложнымъ и съ механической точки зрѣнія требуютъ болѣе общей обработки и расширенныхъ понятій. Въ этихъ менѣе простыхъ случаяхъ самое понятіе силы является обобщеннымъ. Въ самомъ широкомъ, философскомъ, смыслѣ—*сила* является понятіемъ, которое изображаетъ зависимость измѣненія даннаго тѣла отъ всевозможныхъ окружающихъ условій. Но для строго-логическаго разсужденія и въ особенности для полученія количественныхъ выводовъ, которые мы могли бы сравнивать съ дѣйствительностью путемъ наблюденія, такая характеристика еще слишкомъ туманна. Въ механикѣ матеріальной точки понятіе „сила“ получаетъ болѣе точный смыслъ, благодаря общезвѣстной опытной истинѣ такого содержанія: сила оказывается пропорціональной массѣ даннаго тѣла (на которое дѣйствуютъ окружающія условія), и также пропорціональной скорости, которую тѣло получаетъ подъ вліяніемъ зависимости отъ этихъ окружающихъ условій; т. е. сила пропорціональна произведенію изъ этихъ двухъ факторовъ, такъ наз. „моменту“ (*Momentum*, по-англійски), и обратно пропорціональна времени, въ теченіе котораго зависимость дѣйствовала; на предѣлѣ мы полу-

чаемъ такъ наз. *производную* момента по времени, или произведеніе изъ массы на ускореніе, которое является истинной мѣрой силы. Но въ этомъ разсужденіи мы еще какъ бы пріурочены къ обыкновеннымъ представленіямъ матеріальной точки или тѣла, движущагося въ пространствѣ, такъ какъ основной перемѣнной величиной является пространство, проходимое точкой или тѣломъ въ единицу времени. Между тѣмъ въ химическихъ явленіяхъ, которыя мы станемъ разсматривать, намъ придется считаться съ рядомъ иныхъ независимыхъ *перемѣнныхъ*; совокупность измѣненій этихъ перемѣнныхъ величинъ и составляетъ то явленіе, ту перемѣну состоянія тѣла, о которомъ намъ придется разсуждать. Положимъ, что мы задаемся цѣлью изучать диссоціацію, *неполное* распаденіе, такого газообразнаго тѣла, какъ азотноватый ангидридъ (N_2O_4), который, какъ извѣстно, распадается при нагрѣваніи въ замкнутомъ сосудѣ на двѣ частицы двуокиси азота (NO_2); при этомъ получается смѣсь неразложеннаго газа съ продуктами его разложенія, смѣсь вполне устойчивая при данныхъ условіяхъ температуры, давленія и объема. Мы въ этомъ случаѣ встрѣтимъ цѣлый рядъ перемѣнныхъ: температуру, давленіе, число частицъ, плотность газовой смѣси и т. п. Какъ тутъ ввести понятіе силы? Очевидно намъ нужны болѣе широкіе основанія для умозаключеній. Передъ нами сложная матеріальная система съ внутренними связями и съ конфигураціей, структурой, постоянно измѣняющейся. Независимыхъ перемѣнныхъ, координатъ, можетъ оказаться весьма большое число, такъ какъ моментальное состояніе системы можетъ иногда *только* быть опредѣлено, какъ бы фиксировано, лишь цѣлымъ рядомъ величинъ, измѣняющихся независимо другъ отъ друга. Общій моментъ системы, по отношенію къ какой нибудь одной перемѣнной, зависитъ въ этомъ сложномъ случаѣ отъ скоростей всѣхъ остальныхъ перемѣнныхъ, т. е. отъ ихъ производныхъ по времени. Такъ учить насъ механика. Стараясь проникнуть въ глубь конкретнаго явленія, подъ руководствомъ этихъ общихъ понятій механики, мы по неволѣ могли бы, на первый взглядъ, счесть задачу настолько сложной и запутанной, что первый шагъ къ ея рѣшенію обнаружилъ бы одно наше безсиліе. Но вотъ на выручку является, съ одной стороны, ясное и простое понятіе *о работѣ*, выдвинутое на первый планъ установкой начала сохраненія энергіи, а съ другой—пріемъ *обобщенія координатъ*, который ведется со временъ Lagrange и оказалъ теоретической физикѣ не мало необычайно цѣнныхъ услугъ въ работахъ ея новѣйшихъ и самыхъ блестящихъ представителей. Достаточно указать на два такихъ громкихъ имени, какъ Maxwell и Lord Rayleigh; въ ихъ изслѣдованіяхъ мы постоянно встрѣчаемся съ этимъ пріемомъ въ качествѣ руководя-

щаго начала. Въ союзѣ съ этими двумя основными понятіями мы получаемъ возможность выйти изъ затрудненія; хотимъ расчленивъ задачу на составныя части, хотимъ — взглянуть на вопросъ огульно и разъяснить его логически строго. Пользуясь ими, намъ нѣтъ необходимости слѣдить за подробностями механизма, производящаго явленіе. За переменную мы можемъ взять *любую независимую величину*, производящую явленіе. Пусть отъ весьма малаго, элементарнаго, измѣненія этой переменной совершится весьма малая, элементарная, работа системой; тогда соотвѣтственная *сила*, стремящаяся увеличить эту переменную или координату, выразится *частнымъ* отъ раздѣленія элементарной работы на элементарное измѣненіе самой переменной. Или иначе: *элементарная работа является равной произведенію изъ силы на элементарное измѣненіе переменной*. Но работа можетъ всегда быть выражена опредѣленнымъ образомъ, схематически, изъ данныхъ переменныхъ, разсужденіемъ или непосредственнымъ опытомъ. Слѣдовательно мы принципиально никогда не затруднимся нахожденіемъ силы, требующейся въ данной задачѣ. Иногда мы прямо можемъ взять работу; иногда, какъ въ термодинамикѣ, ей эквивалентную такъ наз. „свободную“ энергію или термодинамическій потенціалъ; иногда, какъ въ чистой динамикѣ, тѣсно съ ней связанную „функцію Lagrange“; но такъ или иначе ихъ частныя производныя по данной переменной, какова бы она ни была, насъ приведутъ къ численному выраженію силы, именно той силы, которой мы добивались. За то у насъ тутъ въ рукахъ такое общее понятіе, которое уже не связано тѣсными рамками одного какого нибудь спеціальнаго измѣненія, какъ напр. пространственнаго; мы имѣемъ орудіе для всякаго рода задачъ. — *Я позволяю себѣ думать, что распространеніе такого способа отысканія дѣйствующихъ силъ на изученіе химическихъ явленій есть пріемъ очень плодотворный; мы найдемъ въ немъ возможность объединить все разнообразіе нашихъ методовъ изслѣдованія и выделить общія ихъ черты.* Какъ ни малъ можетъ показаться такой шагъ впередъ въ его отвлеченномъ выраженіи, я надѣюсь васъ убѣдить при рѣшеніи конкретныхъ задачъ, что простота его не идетъ въ разрѣзъ съ многосторонностью его примѣненій, и что съ его помощью можно значительно уяснить связь цѣлаго ряда отдѣльно стоящихъ основныхъ положеній. Въ видѣ предварительной иллюстраціи высказанной мысли я вернусь къ случаю диссоціаціи азотноватаго ангидрида. Мы представили его себѣ въ замкнутомъ сосудѣ и въ состояніи неполнаго разложенія, гдѣ на лицо смѣсь неразложеннаго газа и продуктовъ его распада. Разъ процессъ уже совершился, дошелъ до извѣстнаго состава этой смѣси, и условія не мѣняются, то и

составъ смѣси остается неизмѣннымъ. Но до наступленія этого *равновѣснаго состоянія* общія массы разложеннаго и неразложеннаго газа—измѣнялись. Отношеніе между элементарными работами и соотвѣтственными элементарными измѣненіями массъ можно выразить по готовой схемѣ, разъ на всегда установленной, не задумываясь надъ вопросомъ. Отсюда мы получимъ выраженія дѣйствующихъ силъ, напр. той, которая стремится увеличить массу неразложеннаго газа, и той, которая стремится увеличить массу продуктовъ распаденія (двуокиси азота). Если процессъ пересталъ, то обѣ эти противоположныя силы очевидно уравнились, дали равновѣствующую = нулю. Значить мы можемъ приравнять ихъ выраженія и получить дальше соотношеніе между измѣненіями массъ двухъ газовъ и остальными величинами, изъ которыхъ составились работы, а слѣдовательно и силы. *Въ чемъ заключались эти отдѣльныя силы; каковъ ихъ внутренній механизмъ, для насъ совершенно безразлично; мы отбросили отъ ихъ ближайшаго разсмотрѣнія.* Законъ явленія мы нашли и можемъ прослѣдить согласіе между вычисленными величинами изъ такого состава равновѣсія и наблюденными, при совсѣмъ иныхъ условіяхъ, напр. температуры и давленія. *Задача вполне рѣшена.*

Подобными случаями неполныхъ соединеній и разложеній я предлагаю заняться. Эти случаи *химическихъ равновѣсій*, химической статистики, пока одни достаточно изслѣдованы и съ опытной и съ теоретической стороны, чтобы служить образцами динамическаго изученія частныхъ задачъ. Они затрогиваютъ самые коренные вопросы химической науки; вмѣстѣ съ тѣмъ они проще случаевъ химической кинетики, т. е. ученія о теченіи реакцій, о самомъ химическомъ процессѣ во время его совершенія. Можно тутъ объяснить сравненіемъ. Представьте себѣ, что мы стали бы искать законную зависимость между переменными величинами, опредѣляющими состояніе совершеннаго газа, т. е. его объемомъ, давленіемъ и температурой. Если мы обратились бы къ изученію *процессовъ*, то встрѣтили бы громадныя затрудненія. Мы давали бы напр. газу перетекать изъ одного пріемника въ другой съ переменнымъ давленіемъ, повторяли бы опытъ при разныхъ температурахъ, въ пріемникахъ разнаго объема. Или помѣщали бы газъ въ цилиндръ съ поршнемъ, быстро вдавливали бы или вытягивали поршень, и наблюдали бы при этомъ его температуру и давленіе. Мы и теперь очень мало знаемъ о такихъ кинетическихъ явленіяхъ, о законахъ процесса; но можно съ большою увѣренностью утверждать, что мы такимъ путемъ не сдумали бы вывести основной законъ газообразнаго состоянія вещества, т. е. законъ Бойля-Гейлюссака. Этотъ законъ былъ открытъ

изученіем *равновѣсныхъ* состояній, при разныхъ условіяхъ температуры и давленія, но только для положеній, гдѣ не было движеній газа и гдѣ всѣ внутреннія и внѣшнія силы были сбалансированы.—Кромѣ того явленія равновѣсія въ химическихъ явленіяхъ представляютъ, по плавности и непрерывности своихъ измѣненій, особенно благопріятныя условія для примѣненія математическаго анализа, который одинъ способенъ выразить логически строго количественныя и сложныя соотношенія между переменными величинами.—Такимъ образомъ основныя зависимости, характеризующія химическія состоянія тѣлъ, легче и проще открываются при изученіи равновѣсій.

Мы займемся изученіемъ трехъ главныхъ методовъ изслѣдованія химическихъ равновѣсій. *Первый*, основанный на измѣненіи дѣйствія массъ, исторически самый ранній, хотя наименѣе удовлетворительный по результатамъ и по своей неполнотѣ. Мы съ нимъ ознакомимся въ работахъ норвежскихъ ученыхъ Guldberg'a и Waage и французскаго химика Lemoine. Въ этихъ теоріяхъ искали силъ, но, благодаря недостаточной общности взглядовъ, не нашли ихъ. Тѣмъ не менѣе уже этимъ первымъ путемъ достигли правильнаго рѣшенія нѣкоторыхъ частныхъ задачъ и близко подошли къ рѣшенію общаго вопроса. Знакомство съ этими теоріями представляетъ прекрасный случай осмотрѣться въ этой новой области химіи.—*Второй* методъ основанъ на законахъ термодинамики, съ которыми намъ придется ближе сойтись для полнаго усвоенія ихъ главныхъ общихъ понятій, энергіи и энтропіи, и съ ихъ помощью взяться за рѣшеніе ряда химическихъ задачъ. Термодинамика насъ прямо приведетъ къ изслѣдованію современной теоріи растворовъ и къ оцѣнкѣ роли, которую въ ней играютъ гипотезы Vant'Hoff'a и Arrhenius'a, давшія такой сильный толчекъ къ переизслѣдованію почти всѣхъ вопросовъ о растворахъ.—Наконецъ *третій* методъ, принадлежащій англійскому физику I. I. Thomson'у, ознакомитъ насъ, въ самыхъ выдающихся его чертахъ, съ примѣненіемъ въ теоретической химіи такъ наз. уравненій движенія Lagrange.

По моему крайнему разумѣнію химикамъ необходимо вполне проникнуться общимъ смысломъ этихъ методовъ, если они хотятъ быть участниками въ разработкѣ вопросовъ, выдвинутыхъ новой эпохой теоретической химіи. Тутъ цѣлый кругъ новыхъ идей и пріемовъ разсужденій, съ которыми химики еще мало знакомы; но необходимо съ нимъ сродниться, научиться думать согласно новымъ образцамъ. Съ перваго взгляда совсѣмъ отвлеченныя понятія одни приводятъ къ постановкѣ конкретныхъ вопросовъ и ихъ разрѣшенію на почвѣ эксперимента.—Я твердо увѣренъ, что русская химическая молодежь постоитъ

за себя и въ эту новую эпоху нашей науки. Разъ этотъ первый шагъ усвоенія будетъ сдѣланъ — мы увидимъ между русскими работниками этой обновленной отрасли знанія не только европейскихъ ученыхъ, въ смыслѣ знатоковъ всего сдѣланнаго въ данной области науки, но и настоящихъ творцовъ знанія, свѣточей человѣчества, имена которыхъ остаются навсегда начертанными огненными буквами на скрижаляхъ исторіи.