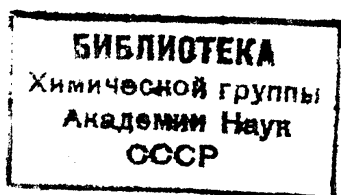


О ТЕПЛОВЫХЪ ЯВЛЕНІЯХЪ

ОБНАРУЖИВАЮЩИХСЯ

ПРИ СОЕДИНЕНІИ ЖИДКОСТЕЙ

Д. Н. АВАШЕВА.



ОДЕССА,

ВЪ ТИПОГРАФИИ Л. НИТЧЕ.

1868.

Печатать разрѣшается по опредѣленію Физико-Математическаго Факультета
Новороссійскаго университета 10 марта 1867 года.

Деканъ Факультета Др. Н. Соколовъ.

Пр.

Изученіе тепловыхъ явленій, обнаруживающихся при соединеніи жидкостей, получило свое начало въ концѣ прошлаго столѣтія: по этому предмету были уже труды замѣчательные, между тѣмъ, какъ не былъ еще извѣстенъ законъ кратныхъ пропорцій и органическая химія не существовала. Съ тѣхъ поръ прошло около 70-ти лѣтъ, всѣ части химіи значительно подвинулись впередъ, а термохимія жидкостей сдѣлала успѣхи весьма слабые: не смотря на довольно значительный рядъ экспериментальныхъ изслѣдованій посвященный этому предмету, не смотря на то, что нѣсколько различныхъ теорій было предложено для объясненія явленій сюда принадлежащихъ, не удалось открыть ни одного сколько нибудь общаго экспериментальнаго закона въ этой области, и не удалось дать право гражданства въ наукѣ ни одной изъ предложенныхъ теорій. Поэтому вопросъ этотъ по справедливости считается однимъ изъ труднѣйшихъ въ области физической химіи. Первое что необходимо было сдѣлать, принимаясь за изученіе такого вопроса, это — подвергнуть строгой критикѣ какъ наличный экспериментальный матеріалъ относящихся къ нему результатовъ, такъ и тѣ теоріи, которыя были предложены для его объясненія. Изложеніе результатовъ этого труда составило первую главу настоящаго изслѣдованія. Результаты этой критической обработки предмета стоили мнѣ много труда и привели къ заключеніямъ весьма неутѣшительнымъ: оказалось, что всѣ предложенныя теоріи за исключеніемъ одной — рѣшительно не выдерживаютъ критики, и что всѣ экспериментальные результаты такъ не полны или такъ неточны, что не допускаютъ никакихъ выводовъ.

Приступая къ экспериментальному изученію предмета я обратился исключительно къ изслѣдованію тѣхъ термохимическихъ явленій, которыя происходятъ при образованіи соединеній безъ опредѣленныхъ пропорцій и при которыхъ актъ соединенія не сопровождается измѣненіемъ молекулярнаго состоянія соединяющихся тѣлъ.

Я думалъ, что при такихъ сравнительно упрощенныхъ явленіяхъ легче можно будетъ открыть основные ихъ законы. Прежде всего я произвелъ большой рядъ наблюденій подъ измѣненіемъ температуры при соединеніи жидкостей весьма разнообразныхъ по составу и свойствамъ; наблюденія эти, не представляя значительной точности, могутъ однако дать понятіе объ общемъ ходѣ явленій и были тѣмъ болѣе необходимы, что тогда, когда я предпринялъ этотъ трудъ, объ изучаемомъ классѣ явленій было извѣстно весьма мало. Я сдѣлалъ также рядъ опытовъ чтобы повѣрить заключеніе Греэма о вліаніи времени на термохимическій результатъ явленія; результаты этихъ опытовъ изложены въ третьей главѣ моего труда.

Главный вопросъ который я себѣ задалъ заключается въ слѣдующемъ: не существуетъ ли какихъ либо простыхъ отношеній между термическимъ результатомъ соединенія и тѣми физическими явленіями, которыя происходятъ при его образованіи; я пробовалъ разрѣшить этотъ вопросъ относительно измѣненій объема и измѣненій теплоемкости. Результаты относящіеся къ первому изъ этихъ двухъ

вопросовъ изложены въ третьей главѣ, что же касается до втораго, то разрѣшеніе его потребовало гораздо болѣе труда и много предварительныхъ работъ; въ самомъ дѣлѣ, опредѣленія теплостойкостей и количествъ тепла принадлежатъ, какъ извѣстно, къ числу самыхъ трудныхъ задачъ экспериментальнаго искусства. Вторая глава представляетъ результаты моихъ предварительныхъ работъ; я самъ построилъ мои термометры, и подвергнулъ ихъ строгому изученію, прежде чѣмъ употребилъ ихъ при изслѣдованіи; затѣмъ я подвергнулъ строгому изученію методы для опредѣленія теплостойкостей, которыя можно было приложить въ настоящемъ случаѣ. При этомъ мнѣ удалось образовать видоизмѣненіе методы смѣшеній, которое представляетъ многія и весьма важныя преимущества передъ всѣми другими: во первыхъ степень точности, можетъ быть большую, чѣмъ какое либо другое видоизмѣненіе; во вторыхъ то, что данныя входящія въ составъ искомой величины всѣ безъ исключенія опредѣляются прямымъ наблюденіемъ; въ третьихъ всѣ данныя нужны для вычисленія теплостойкости опредѣляются *однимъ* опытомъ; въ четвертыхъ при многочисленности наблюденій каждый опытъ самъ въ себѣ носитъ ручательство за вѣрность результата, такъ какъ при этомъ всякая отдѣльная ошибка считыванія и всякая аномалія въ ходѣ температуръ въ калориметрѣ тотчасъ дѣлаются замѣтными. Наконецъ способъ выработанный мною весьма удобенъ при исполненіи. Вторая глава моего труда представляетъ также результаты подробнаго изученія этого метода, которое было необходимо, для того чтобы можно было съ полнымъ довѣріемъ имъ воспользоваться; это изученіе привело меня къ открытію факта совершенно неожиданнаго и весьма важнаго для калориметріи, именно того, что коэффициентъ охлажденія и коэффициентъ нагрѣванія калориметра не только не равны между собою, какъ до сихъ поръ думали, но послѣдній почти въ три раза менѣе перваго. Наконецъ вторая глава заключаетъ описаніе метода для опредѣленія количествъ тепла проявляющихся при соединеніи жидкостей.

Четвертая глава представляетъ результаты моихъ опредѣленій теплостойкостей хлороформа, алькооля и двухъ соединеній ихъ между собою. Эти опредѣленія открываютъ тотъ весьма замѣчательный и нѣсколько неожиданный фактъ, что измѣненія средней теплостойкости при соединеніи двухъ означенныхъ выше жидкостей весьма значительны, но не находятся въ непосредственномъ отношеніи съ тепловымъ измѣненіемъ происходящемъ въ моментъ образованія этихъ соединеній.

Такимъ образомъ относительно двухъ главныхъ вопросовъ, разрѣшеніе которыхъ было мною предпринято, полученные результаты отрицательны; но мнѣ кажется, что въ такой области науки, гдѣ почти всѣ изслѣдованія дали до сихъ поръ результаты столь неточные, что никакихъ выводовъ изъ нихъ сдѣлать не возможно и теоріи невыдерживающія критики, результатъ даже отрицательный, но точный и прочно установленный, имѣетъ нѣкоторую цѣну.

Этотъ отрицательный результатъ данный опытомъ на вопросъ поставленный съ точки зрѣнія теоріи представляющей наиболѣе вѣроятія, доказываетъ, что изучаемое явленіе гораздо сложнѣе нежели какъ предполагаетъ его эта теорія.

О ТЕПЛОВЫХЪ ЯВЛЕНІЯХЪ

ОБНАРУЖИВАЮЩИХСЯ ПРИ СОЕДИНЕНІИ ЖИДКОСТЕЙ.

I. Критическій обзоръ изслѣдованій по термохиміи жидкостей.

При самомъ основаніи новѣйшей химіи, въ концѣ прошлаго столѣтія, уже извѣстно было, что всякое химическое соединеніе сопровождается тепловыми измѣненіями; но первымъ замѣчательнымъ трудомъ въ этой области должно безспорно считаться изслѣдованіе Лавуазье и Лапласа ¹⁾.

Посредствомъ своего ледянаго калориметра они опредѣлили теплоемкость нѣсколькихъ жидкостей, въ томъ числѣ сѣрной кислоты и нѣсколькихъ соединеній ея съ водою, и количество тепла, отдѣляющагося при образованіи этихъ соединеній. Употребленіемъ ледянаго калориметра они въ значительной степени избѣжали ошибокъ, которыя въ ихъ время непременно были бы внесены въ результатъ употребленіемъ термометра, который былъ тогда еще очень несовершенъ; термометръ служилъ имъ только для опредѣленія *начальной* температуры нагрѣтой жидкости, т. е. самой большой изъ термометрическихъ данныхъ, входящихъ въ опредѣленіе теплоемкости; кромѣ того они брали огромныя массы жидкостей, 2 — 3 фунта. При опредѣленіи количествъ тепла, отдѣляемыхъ соединеніемъ двухъ тѣлъ, термометръ вовсе былъ исключенъ: опыты производились при 0° и количество тепла измѣрялось количествомъ растаявшаго льда. Результаты тѣхъ и другихъ опредѣленій, при такихъ условіяхъ, безъ сомнѣнія, были близки къ истинѣ, но тогда еще не были извѣстны способы приготовленія тѣлъ въ чистомъ видѣ и, по удѣльнымъ вѣсамъ кислотъ, употребленныхъ Лавуазье и Лапласомъ видно, что это не были чистыя, опредѣленнаго состава, тѣла; поэтому сравненіе ихъ термическихъ результатовъ съ новѣйшими — невозможно. Но еще замѣчательнѣе чѣмъ точность ихъ экспериментальныхъ методовъ, идеи, которыя руководили этими двумя великими изслѣдователями. Я подробно изложу ихъ ниже.

Слѣдующій за тѣмъ по времени трудъ принадлежитъ Гадолину ²⁾. Трудъ этотъ, предпринятый совершенно съ той же точки зрѣнія какъ и предыдущій, замѣчателенъ по своему плану. Авторъ опредѣлилъ теплоемкость сѣрной кислоты

¹⁾ Mem. de l'acad. pour 1780, издан. въ 1784.

²⁾ Crell's Chem. Ann. t. I. 1786.