

ХИМИЯ

Академик Н. С. КУРНАКОВ и М. А. КЛОЧКО

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО  
АНАЛИЗА

1. Вопрос об изменении свойств равновесных химических систем в зависимости от изменения их состава давно привлекал внимание исследователей, но попытки выражения этих зависимостей уравнениями, выведенными из термодинамических положений или молекулярно-кинетических представлений, приводили к весьма громоздким формулам, которые к тому же крайне редко оправдывались на реальных системах. Поэтому зависимость свойства ( $\varepsilon$ ) от состава ( $x$ ) стали выражать либо в виде эмпирических формул, либо в виде геометрических фигур—линий или поверхностей. Но в вопросе об истолковании кривых состав—свойство ( $x$ - $\varepsilon$ -кривых) существуют противоречия, на что указывают, например, Дж. Сентер<sup>(1)</sup> и Х. Даусон<sup>(2)</sup> в своих обзорах, помещенных в годичных отчетах Английского химического общества.

В монографии, посвященной свойствам бинарных жидких систем, Р. Креман разбирает ряд свойств, каждое вне связи с другими<sup>(3)</sup>, и только в первой главе этого труда затронуты некоторые общие вопросы: изменение вида  $x$ - $\varepsilon$ -кривых при переходе от весовых процентов к молекулярным или от прямого свойства к обратному.

2. Решению вопроса о связи между составом и свойствами равновесных химических систем или в более общей форме—о зависимости свойств химических систем от условий равновесия (в число которых входят также концентрации компонентов, слагающих систему),—посвящен отдел общей химии, называемый физико-химическим анализом и разрабатываемый Н. С. Курнаковым и его сотрудниками. Основной чертой современного развития физико-химического анализа является применение геометрического метода для изучения химической природы систем<sup>(4)</sup>.

Два общих принципа применимы ко всем  $x$ - $\varepsilon$ -кривым и фигурам (которые называются химическими диаграммами).

**П р и н ц и п н е п р е р ы в н о с т и.** При непрерывном изменении состава системы (или других факторов равновесия) непрерывно изменяются и ее свойства; кривые  $x$ - $\varepsilon$ , отражающие эти взаимоотношения, тоже являются непрерывными.

**П р и н ц и п с о о т в е т с т в и я.** Каждому химическому индивиду или фазе переменного состава в системе отвечает определенный геометрический образ на диаграмме<sup>(5)</sup>.

Результаты качественного изучения общих, «топологических» свойств диаграммы изложены Н. С. Курнаковым в ряде работ<sup>(5)</sup>. Исследование методов изображения многокомпонентных систем ведется В. Я. Аносо-

вым<sup>(6)</sup> и В. П. Радищевым<sup>(7)</sup>; изучением «метрики», т. е. количественных отношений элементов химической диаграммы, исходя из закона действия масс, занимался покойный Н. И. Степанов<sup>(8)</sup>.

3. Может, однако, возникнуть сомнение в целесообразности объединения всей проблемы состав-свойство с общей точки зрения и в существовании общих признаков у диаграмм  $x$ - $z$ : а) для различных классов химических индивидов; б) для систем с различным числом компонентов и условий равновесия; в) для различных свойств.

Но изучение накопившегося фактического материала приводит к признанию наличия общих признаков у различных диаграмм.

а) Типы диаграмм данного свойства зависят не только от химических функций компонентов, но и от процессов, имеющих место в системах и ведущих к изменению числа видов молекул—к образованию новых химических индивидов или фаз переменного состава, к распаду полимеров и т. д. Известно, что типы диаграмм плавкости, разработанные Розебомом, имеют представителей как в металлических системах, так и в системах солевых, органических и смешанных. То же относится и к другим свойствам, например, к вязкости: сингулярный тип диаграммы вязкости, открытый Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным при изучении систем из горчичных масел и аминов<sup>(9)</sup>, вполне применим в системе калий—натрий, вязкость которой исследована Р. Кремано и сотрудниками<sup>(10)</sup>: тот же сингулярный максимум, отвечающий составу образующегося в жидкой фазе соединения.

б) Всякую диаграмму многокомпонентной системы можно рассматривать как образованную из диаграммы системы с меньшим числом компонентов, усложненной введением новых компонентов или иных условий равновесия, причем характерные элементы более простой диаграммы не исчезают, а только принимают иной геометрический образ. Так например, сингулярная точка диаграммы двойной системы переходит в сингулярную складку в тройной<sup>(11)</sup>; изотерма тройной системы в общем повторяет политерму двойной и т. д.

в) Наконец, встречающиеся в литературе случаи сравнения  $x$ - $z$ -диаграмм для различных свойств могут иметь смысл только при наличии у применяющих этот прием исследователей убеждения в существовании у диаграмм различных свойств таких общих признаков, которые могли бы давать указания на изменение числа химических индивидов, существование фаз переменного состава и т. д., независимо от изучаемого свойства. В качестве примеров можно указать на сходство типов диаграмм плавкости в случае образования твердых растворов с диаграммами состав—упругость пара, или на взаимную связь кривых температурный коэффициент—состав для вязкости и электропроводности<sup>(12)</sup>.

4. Наличие общих признаков у диаграмм различных свойств, которое может быть охарактеризовано, как е д и н с т в о с т р о я х и м и ч е с к и х д и а г р а м м , связано с тем, что последние однозначно отображают процессы, происходящие при взаимодействии компонентов системы и отражающиеся на количественных выражениях свойств системы. Если компоненты системы не образуют новых химических индивидов и в системе не имеет места изменение величины молекулярных агрегатов (деполимеризация, ассоциация и т. д.), то величина свойства изменяется с составом более или менее равномерно в большинстве случаев по кривым, близким к прямой или гиперболе.

Если же взаимодействие между компонентами приводит к образованию нового химического индивида, который в общем случае обладает для ряда свойств численными значениями, отличающимися от таковых для исходных компонентов или вычисленных для их смесей, то на  $x$ - $z$ -диаграмме

появляется особенный геометрический элемент—точка, линия и т. п., отвечающий составу данного индивида и не изменяющий своей абсциссы при изменении условий равновесия системы в пределах области устойчивого существования данного индивида. В случае бинарных смесей и не диссоциированного на исходные компоненты соединения на диаграмме появляется сингулярная точка.

5. Факт появления химического соединения, образованного компонентами системы, может быть выражен и аналитически, посредством уравнений, выражающих изменение величины данного свойства этого соединения в зависимости от прибавления к нему того или иного из первоначальных компонентов системы. Но изучение количественных выражений для различных свойств химических индивидов в зависимости от их атомарного состава и строения молекул составляет далеко еще нерешенную задачу, что видно, например, из последней монографии Р. Кремана, посвященной этому вопросу<sup>(13)</sup>; что же касается аналитического выражения свойств систем, как функций состава, то, как уже было упомянуто выше, на этом пути имеются значительные трудности, которые заставляют избрать геометрический путь представления интересующих нас зависимостей свойств от состава и других условий равновесия системы.

Введение геометрических представлений в химию таит в себе большие научно-теоретические возможности. Ван-дер-Ваальс и Констамм указывают<sup>(14)</sup>, что в тех случаях, в которых анализ, т. е. выражение физических свойств при помощи количественно определенных функций, не применим, мы для дальнейшего продвижения должны прибегать к геометрическим представлениям. На огромное значение геометрического метода в развитии физико-химических знаний указывает Ф. Дж. Доннан в своей работе, посвященной влиянию Гиббса на физическую химию<sup>(15)</sup>. Наконец, Г. Тамман прямо указывает, что без применения геометрического метода изучение гетерогенных систем было бы невозможно<sup>(16)</sup>.

Физико-химический анализ, изучающий изменение свойств систем в зависимости от изменения условий равновесия (причем концентрации компонентов также рассматриваются как условия равновесия) и имеющий дело со сложными функциями многих переменных, применяет в качестве важнейшего орудия исследования геометрический метод, который используется, в частности, при разработке способов изображения состава многокомпонентных систем. На актуальность последнего вопроса указывает ряд работ, из которых последняя по времени—статья Рендалла и Лонгина<sup>(17)</sup>.

6. Для установления общих закономерностей, присущих реальным химическим системам и отражающихся на химических диаграммах, физико-химический анализ пользуется данными наиболее общего отдела геометрии, получившего название топологии или качественной геометрии.

Топология применяется в физико-химических науках не впервые. Известно, что в своих работах Фарадей не прибегал к помощи математического анализа, однако он, по свидетельству Дж. К. Максвелла, пользовался особым математическим методом, который был им, в частности, применен при разработке представления о силовых линиях<sup>(18)</sup>. Этот метод геометрический, ибо Фарадей, по мнению Дж. Дж. Томсона, был «прирожденным геометром»<sup>(19)</sup>; он применял идеи самой общей части геометрии—топологии, которая к тому времени не разрабатывалась еще специалистами-математиками.

Максвелл, который, по свидетельству своих современников, предпочитал геометрический метод аналитическому<sup>(19)</sup>, пользуется топологией в своем «трактате об электричестве и магнетизме»<sup>(18)</sup>, подчеркивая во введении к этому труду значение «геометрии положения» (топологии). В дру-

той работе он специально занимается разработкой топологических вопросов<sup>(20)</sup>.

Особенно знаменательно применение топологии в термодинамике—той ветви физико-химических наук, которая пользовалась почти исключительно анализом. Ван-дер-Ваальс предлагает применять методы качественной геометрии даже при изучении наиболее простых систем—бинарных<sup>(14)</sup>.

Приложение методов качественной геометрии к изучению равновесных химических систем является важнейшей задачей на современном этапе развития физико-химического анализа; разрешение этой задачи приведет к плодотворным результатам как в области теории, так и в многочисленных практических приложениях этого нового раздела общей химии.

Поступило  
26 IX 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Senter, Annual Reports on the Progress of Chemistry, стр. 3 (1913).  
<sup>2</sup> H. Dawson, Ibid., стр. 9 (1915); стр. 16 (1916). <sup>3</sup> R. Креманн, Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemischen (1916). <sup>4</sup> Н. С. Курнаков, Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, I, в. 1 (1919). <sup>5</sup> Н. С. Курнаков, Введение в физ.-хим. анализ (1936). <sup>6</sup> В. Я. Аносов, Усп. химии, 5, в. 7—8 (1936); Изв. СФХА, 9, 5 (1936). <sup>7</sup> В. П. Радищев, Изв. СФХА, 9 (1936); 11, 5 (1938). <sup>8</sup> Н. И. Степанов, Усп. химии, 5, в. 7—8 (1936); Изв. АН, сер. хим., № 2 (1938). <sup>9</sup> Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, Изв. СПб Полит. ин-та, 18, 115 (1912). <sup>10</sup> R. Креманн, M. Pestemer u. H. Schreiner, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 51, 552 (1932). <sup>11</sup> Н. С. Курнаков и Е. Ф. Плассина-Шишюкина, Изв. ИФХА, 4, 317 (1928). <sup>12</sup> М. А. Ключко, Изв. АН, сер. хим., 641 (1937). <sup>13</sup> Р. Креманн и М. Пестемер, Зависимость между физ. свойствами и хим. строением (1939). <sup>14</sup> Ван-дер-Ваальс-Констамм, Курс термостатики, ч. I и II (1936). <sup>15</sup> F. G. Donnan, The Influence of J. Willard Gibbs on the Science of Physical Chemistry (1924). <sup>16</sup> Густав Тамман, Руководство по гетерогенным равновесиям (1935). <sup>17</sup> Randall a. Longtin, Journ. of Phys. Chem., 42, 1157 (1938). <sup>18</sup> J. C. Maxwell, A Treatise on Electricity and Magnetism, I (1904). <sup>19</sup> J. J. Thomson, James Clerk Maxwell, A commemoration, p.11 (1931). <sup>20</sup> J. C. Maxwell, Philos. Mag., (4), 40, 421 (1870).