

извѣстно, въ этомъ отношеніи мы имѣемъ общій законъ Ле-Шателье-Вант-Гоффа, согласно которому при измѣненіи температуры и давленія въ системѣ развиваются процессы, сопротивляющіеся этимъ измѣненіямъ, т. е. при повышеніи температуры предѣлъ перемѣщается въ томъ направленіи, при которомъ происходитъ поглощеніе теплоты, а при увеличеніи давленія въ системѣ совершаются процессы, сопровождаемые сжатіемъ, и наоборотъ. Не останавливаясь на качественной проверкѣ этого закона (см. Правило фазъ, обратимость химическихъ реакцій), мы здѣсь рассмотримъ только количественную сторону.

2) *Вліяніе температуры.* Въ общемъ уравненіи равновѣсія:

$$\sum n \lg C = K$$

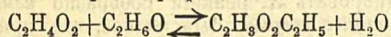
величина K остается постоянной, пока температура остается неизмѣнной. Но съ измѣненіемъ температуры K измѣняется и законъ этого измѣненія можно вывести при помощи термодинамики. Не приводя самого вывода, дадимъ только окончательный результатъ:

$$\frac{dK}{dT} = \frac{q}{2T^2},$$

гдѣ q есть теплота, выделяемая при превращеніи одной граммъ-молекулы той системы, которая превращается съ выдѣленіемъ теплоты. Это выраженіе, показывая справедливость общаго закона, позволяетъ дѣлать даже и количественные выводы. Изъ него также

прямо вытекаетъ, что если $q=0$, то $\frac{dK}{dT}=0$,

т. е. измѣненіе температуры не измѣняетъ состоянія равновѣсія. Подобный случай имѣетъ мѣсто при этерификаціи:



Это превращеніе сопровождается крайне незначительнымъ тепловымъ эффектомъ, и въ связи съ этимъ оказывается, что температура почти не вліяетъ на него: при $10^\circ C$. предѣлъ реакціи наступаетъ, когда превращенію подвергнутся 65,2% смѣси кислоты и спирта, а при 220° этотъ предѣлъ=66,5%.

Для нѣкоторыхъ частныхъ случаевъ вліяніе температуры на измѣненіе равновѣсія можетъ быть выведено при помощи уравненія Клапейрона. Рассмотримъ напр. диссоціацію кристаллогидрата $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. Возьмемъ уравненіе Клапейрона:

$$A \Delta v \Delta P = q \frac{dT}{T},$$

гдѣ $A = \frac{1}{425}$, Δv измѣненіе объема при превращеніи, q теплота испаренія граммъ-молекулы воды изъ кристаллогидрата. Пользуясь уравненіемъ:

$$\Delta P \Delta v = 2T,$$

преобразуемъ его такъ, чтобы исключить Δv , тогда получимъ:

$$\frac{\Delta P}{P} = q \frac{dT}{2T^2}.$$

Интегрируя это уравненіе, принимая, что q не зависитъ отъ температуры, получимъ $\lg p = -\frac{q}{2T} + \text{Const}$

и въ окончательномъ видѣ $\lg p = -\frac{q}{4,6T} +$

$+\text{Const} = B - \frac{A}{T}$, гдѣ B и A — постоянныя величины. Полученное выраженіе показываетъ, какъ измѣняется упругость диссоціаціи съ температурой. Для опредѣленія постоянныхъ A и B достаточно двухъ наблюденій при разныхъ температурахъ надъ упругостью диссоціаціи. Она была опредѣлена при $6,8^\circ C$. и $27^\circ C$. Въ нижеслѣдующей таблицѣ приведены значенія для P , наблюденныя при разныхъ температурахъ и вычисленныя съ помощью полученнаго уравненія; изъ этой таблицы видно, что теорія и опытъ приводятъ къ совершенно согласнымъ результатамъ:

Температура.	P наблюденное.	P вычисленное.
$6,80^\circ$	4,606	(4,606)
$10,82^\circ$	6,382	6,386
$15,00^\circ$	8,837	8,85
$17,28^\circ$	10,531	10,55
$20,15^\circ$	13,087	13,093
$23,02^\circ$	16,191	16,184
$27,00^\circ$	21,575	(21,575)

Числа, въ скобкахъ, послужили для вычисления постоянныхъ уравненій. Замѣтимъ еще, что это же уравненіе можетъ служить

для вычисления q , такъ какъ $A = \frac{q}{4,6}$, откуда для q найдемъ 12817 кал., число вполне подтверждается непосредственными калориметрическими опытами. Такимъ образомъ термодинамика даетъ возможность не только находить зависимость между упругостью диссоціаціи и температурой, но и позволяетъ вычислить, на основаніи упругости диссоціаціи, теплоту превращенія.

3) *Вліяніе давленія.* Вліяніе давленія на измѣненія X . равновѣсія можетъ быть выведено на основаніи того простаго соотношенія, которое существуетъ между концентраціей и объемомъ. Не приводя самого вывода, замѣтимъ только, что оно даетъ возможность точно также предвидѣть не только качественно, но и количественно перемѣщеніе равновѣсія подъ вліяніемъ давленія. При этомъ, такъ же какъ и при измѣненіи температуры, какъ слѣдствіе изъ общаго уравненія, мы получимъ положеніе, что на реакціи, не сопровождаемыя измѣненіемъ объема, давленіе не оказываетъ никакого вліянія, что вполне подтверждается непосредственными наблюденіями. Чтобы показать примѣненіе формулъ термодинамики, разберемъ одинъ частный случай, а именно измѣненіе температуры перехода ромбической сѣры въ одноклиномерную. При обыкновенномъ давленіи точка перехода лежитъ при $95,6^\circ$, давленіе должно измѣнять температуру перехода и для вычисления этого измѣненія можетъ служить формула Клаузиуса:

$$\frac{dT}{\Delta P} = 10333 \cdot \frac{T(\sigma - \tau)}{425q},$$

гдѣ q есть теплота превращенія, а σ и τ удѣльные объемы двухъ разновидностей сѣры. Теорія и опытъ и въ этомъ случаѣ приводятъ къ полному согласію, показывая, что увеличеніе давленія на одну атмосферу повышаетъ точку перехода на $0,05^\circ C$.

Въ заключеніе настоящей статьи укажемъ, что общая теорія X . равновѣсія можетъ быть выведена на основаніи началъ термодинамики, при чемъ въ уравненіе, опредѣляющее состояніе системы, войдутъ: абсолютная температура T , давленіе P , внутренняя энергія U , объемъ V и энтропія S . Зависимость между этими величинами дается уравненіемъ:

$$TdS = dU + PdV.$$

Анализъ этого уравненія—принимая за независимыя переменныя T и V —приводитъ къ двумъ новымъ уравненіямъ:

$$\frac{dS}{dT} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dT} \text{ и } \frac{dS}{dV} = \frac{1}{T} (dU + P).$$

Изъ послѣднего уравненія можно опредѣлить

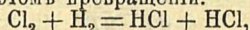
$$P = - \frac{d(U - TS)}{dV}, \text{ или обозначая } (U - TS)$$

черезъ F , получимъ: $P = - \frac{dF}{dV}$. Величину

$F = U - TS$ Гельмгольцъ называлъ свободной энергіей, и эту же величину (при постоянномъ объемѣ) Дюгемъ называлъ термодинамическимъ потенциаломъ. Ученіе о свободной энергіи и термодинамическомъ потенциалѣ даетъ возможность изучать случаи X . равновѣсія, не прибѣгая ни къ какимъ гипотезамъ и допущеніямъ, и оставаясь на почвѣ только термодинамическихъ соотношеній. *А. Байковъ.*

Химическія реакціи.—Этимъ терминомъ называется тотъ процессъ, во время котораго взятые тѣла превращаются въ новыя, ранѣе не существовавшія. Въ русскомъ языкѣ мы имѣемъ два слова для выраженія этого понятія: X . взаимодействіе и X . превращеніе. Изъ нихъ нужно отдать предпочтеніе второму термину, такъ какъ первый терминъ подразумеваетъ участіе въ X . процессѣ по крайней мѣрѣ двухъ тѣлъ (частицъ), тогда какъ мы имѣемъ множество случаевъ, когда превращенію подвергается только одно тѣло (частица), напр. разложеніе углекислаго кальция $CaCO_3$, и т. п. Число X . реакцій, извѣстныхъ въ настоящее время, можно сказать, безгранично велико, но главныхъ типовъ, охватывающихъ всю совокупность X . реакцій, можно установить очень немного. Стариннѣйшая классификація X . реакцій основана на отношеніи между числомъ дѣйствующихъ тѣлъ и числомъ образующихся и она сводитъ всѣ X . реакціи къ тремъ типамъ: реакціямъ соединенія—когда число дѣйствующихъ тѣлъ болѣе числа образующихся; реакціямъ разложенія—когда число дѣйствующихъ тѣлъ менѣе числа образующихся, и наконецъ реакціямъ двойного разложенія или обмѣннаго разложенія (куда относится вытѣсненіе и замѣщеніе, см.)—когда число дѣйствующихъ тѣлъ равно числу тѣлъ образующихся. Послѣдній типъ можно разсматривать не какъ независимый, но какъ слагающійся изъ двухъ первыхъ, предполагая, что сначала дѣйствующія тѣла вступаютъ въ реакцію соединенія, а затѣмъ тѣла, образовавшіяся при этомъ соединеніи, подвергаются реакціи разложенія, или наоборотъ, что сначала дѣйствующія тѣла разлагаются, а потомъ продукты разложенія вступаютъ между собой въ соединеніе. Хотя

такое представленіе о механизмѣ реакцій двойного разложенія вполнѣ логично и даже неизбежно и хотя дѣйствительно въ нѣкоторыхъ случаяхъ возможно уловить промежуточный фазисъ, но въ виду того, что существуетъ громадное количество реакцій обмѣннаго разложенія, при которыхъ совершенно неизвѣстны эти промежуточные образованія, въ настоящее время принято реакціи двойного разложенія считать за самостоятельную категорію. Унитарная теорія внесла нѣкоторое измѣненіе въ эту классификацію, замѣнивъ понятіе о дѣйствующемъ тѣлѣ понятіемъ о X . частицѣ и, благодаря этому, нѣкоторыя реакціи, которыя при прежнихъ взглядахъ считались реакціями соединенія; съ точки зрѣнія унитарной теоріи разсматриваются, какъ реакціи двойного разложенія, такъ напр. реакція образованія хлористаго водорода изъ хлора и водорода при прежнихъ взглядахъ разсматривалась, какъ реакція соединенія, а унитарная теорія разсматриваетъ ее, какъ реакцію двойного разложенія, такъ какъ при этомъ превращеніи:



число дѣйствующихъ частицъ равно числу частицъ образующихся. Кромѣ этихъ общихъ названій, нѣкоторыя группы X . реакцій издавна получили спеціальныя названія, напр. реакціи горѣнія, окисленія, восстановленія, металепсис, диссоціація и нѣк. др. Какъ видно изъ изложеннаго, въ основу этой классификаціи положено представленіе объ *измѣненіи вещества*, но, послѣ того какъ въ науку было введено понятіе объ энергіи, для нѣкоторыхъ цѣлей явилось необходимымъ классифицировать X . реакціи сообразно *измѣненію записи энергіи*. Выяснилось, что при X . реакціи превращенію подвергается не только вещество тѣлъ, но и энергія ихъ, и сообразно съ этимъ мы приходимъ къ представленію о X . реакціи, какъ о *совокупномъ измѣненіи вещества тѣлъ, вступающихъ въ реакцію и изъ энергіи*. Къ этимъ двумъ основнымъ элементамъ X . реакцій: измѣненію вещества и измѣненію энергіи для полноты характеристики явленія необходимо прибавить еще третій элементъ—время, такъ какъ X . реакція, какъ и всякій процессъ, совершается во времени и обладаетъ извѣстной скоростью. Такимъ образомъ въ понятіе о X . реакціи входятъ три элемента: масса, энергія и время, и тотъ отдѣлъ химіи, который изучаетъ зависимость между этими тремя элементами, носитъ названіе X . динамики.

По измѣненію энергіи или по тепловому эффекту, реакціи раздѣляются на *экзотермическія* и *эндотермическія*. Экзотермическія реакціи сопровождаются выдѣленіемъ тепла, эндотермическія реакціи суть реакціи, идущія съ поглощеніемъ тепла или вообще энергіи. Область химіи, изучающая эту сторону X . реакцій, носитъ названіе термохиміи (см.). Прежде полагали, что только экзотермическія реакціи обуславливаются дѣйствіемъ X . причинъ, эндотермическія же реакціи разсматривались, какъ результатъ дѣйствія внѣшней энергіи. Крайнимъ выраженіемъ такого взгляда явился принципъ наибольшей работы,

согласно которому X. реакция должна направляться в сторону выделения наибольшего количества энергии (теплоты). В настоящее время этот взгляд существенно изменился и принцип наибольшей работы признается справедливым лишь в известных, определенных условиях протекания X. реакции. Хотя действительно осуществление эндотермических реакций представляет большую трудность сравнительно с экзотермическими, но, как мы увидим сейчас, это обуславливается исключительно условиями, необходимыми для возникновения X. реакции. Необходимым условием для того, чтобы между тѣлами, способными вступать в реакцию, действительно началась реакция, является прежде всего непосредственное *соприкосновение* — действий на расстоянии химия не знает. Чем совершеннее прикосновение тѣл между собой, тѣм полнее и совершеннее может происходить X. реакция, и достаточно самого ничтожного удаления между тѣлами, чтобы реакция совершенно прекратилась. Этим объясняется, почему труднее всего реакции совершаются между твердыми тѣлами, так как в твердом состоянии соприкосновение возможно только в немногих точках. Измельчение твердых тѣл, приведение их в возможно мелкое состояние способствует более полному совершению реакции.

Еще полнее будет соприкосновение, когда действующая тѣла берутся в жидком или газообразном состоянии, особенно если еще возможно образование растворов, тогда проникновение одного тѣла в другое будет совершаться наиболее совершенным образом и этим достигается наисовершеннейшее соприкосновение. Этим объясняется, почему X. реакции совершаются наиболее легко при плавлении, растворении, превращении в газообразное состояние. Таким образом, первым необходимым условием для X. превращения является соприкосновение. Хотя во многих случаях стоит только привести тѣла в соприкосновение, чтобы вызвать X. реакцию, но, вообще говоря, одного этого условия недостаточно. В большинстве случаев требуется еще добавочное условие, при существовании которого реакция в действительности только и совершается. Таким добавочным условием, достаточным, чтобы вызвать X. процесс, вообще говоря, является необходимость, чтобы система тѣл обладала определенным запасом энергии и если в системе запас энергии недостаточен, то реакция может быть вызвана лишь введением недостающего количества энергии. Эту недостающую часть энергии можно ввести в любой форме, но наиболее общим случаем будет введение энергии в виде теплоты, и так как ввести некоторое количество теплоты возможно лишь путем поднятия температуры действующих тѣл, то отсюда следует, что, вообще говоря, X. реакция может совершаться только тогда, когда реагирующие тѣла нагреты до некоторой температуры. Эта температура для различных X. реакций различна, но для одного и того

же превращения в определенных условиях строго постоянна и также характерна, как температуры кипения и плавления тѣл. Таким образом оказывается, что ниже известной температуры X. превращение вовсе не совершается. Эта температура называется *температурой начала реакции*. Для различных реакций она изменяется весьма сильно: так напр. некоторые реакции начинаются только при высокой температуре — при накаливании, напр., графит начинает соединяться с кислородом только при 670°C ., алмаз при 790°C ., для фосфора достаточно легкого повышения температуры до $+40^{\circ}\text{C}$., чтобы началась реакция горения. Температуры начала некоторых реакций лежат даже ниже обыкновенной температуры, поэтому при обыкновенной температуре такие реакции идут *сами собой*, при одном только прикосновении; напр. действие натрия на соляную, серную и др. кислоты, соединение кислот со щелочами и т. п., но понижением температуры и такие, иногда очень энергичные реакции, можно совершенно прекратить; так, при -80°C ., металлический калий и натрий неопределенное время могут находиться в соляной кислоте без всякого изменения, но как только кислота нагрется до температуры начала реакции, тотчас начнется превращение, протекающее весьма сильно и бурно. Благодаря многочисленным исследованиям Рауля Пикте, который много способствовал введению в науку понятия о температуре начала реакции, можно сказать, что ниже -120°C ., все X. реакции прекращаются. До сих пор понижением температуры не удалось достигнуть прекращения только одной реакции — соединения водорода с фтором. Муассан и Дюарь, изучавшие этот вопрос, показали, что даже при температурах ниже -200°C ., эта реакция не прекращается, но конечно нет никакого сомнения, что еще большим охлаждением можно будет достигнуть прекращения и этой реакции. Введение понятия о температуре начала реакции способствовало разъяснению многих вопросов. Прежде всего оно выясняет то характерное различие, которое существует между экзотермическими и эндотермическими реакциями. Известно, что многие экзотермические реакции совершаются во всей массе под влиянием нагревания в одной точке. Так, гремучий газ при обыкновенной температуре может оставаться без изменения неопределенное время, но стоит только нагреть его в какой-нибудь точке до температуры около 600°C ., как тотчас совершится энергичная реакция, представляющая характер взрыва. При явлениях горения точно также достаточно накаливать горючее тѣло в одном месте, чтобы вызвать реакцию, которая далее совершается уже сама собой. В реакциях эндотермических местное нагревание вызывает только местную реакцию, которая на всю массу тѣла не передается. Такое различие обуславливается тем, что для совершения реакции требуется определенная температура. Если систему, способную дать экзотермическую реакцию, нагреть в одной точке, то в этой

точкѣ произойдетъ выдѣленіе теплоты, которая содѣлаетъ точки нагрѣтъ до температуры начала реакціи; реакція въ этихъ точкахъ опять выдѣлитъ теплоту, которая вызоветъ реакцію далѣе, и такимъ образомъ вся масса тѣлъ прореагируетъ далѣе уже сама собой, до самаго конца. Не трудно также видѣть, какими условіями долженъ быть обставленъ опытъ, чтобы вся масса тѣлъ прореагировала до конца подѣ влияніемъ мѣстнаго нагрѣванія и каково должно быть это нагрѣваніе. Какъ мы увидимъ далѣе, скорость, съ которой совершается реакція, существенно зависитъ отъ температуры; хотя точная зависимость намъ неизвѣстна, но во всякомъ случаѣ несомнѣнно, что скорость всѣхъ процессовъ возрастаетъ съ повышеніемъ температуры и даже не пропорціонально увеличенію температуры, а въ гораздо большей степени. Представимъ, что мы имѣемъ какую-нибудь систему, способную проявить экзотермическую реакцію, ниже температуры начала реакціи. Нагрѣемъ ее въ одной точкѣ до температуры начала реакціи, тогда въ этой точкѣ произойдетъ реакція и выдѣлится теплота. Эта теплота пойдетъ на нагрѣваніе содѣльных точекъ, но такъ какъ окружающая среда имѣетъ низшую температуру, то часть теплоты израсходуется черезъ лучеиспусканіе и теплопроводность. Очевидно, что возможность того, чтобы содѣльные частицы нагрѣлись до температуры начала реакціи, будетъ зависетьъ отъ того, что будетъ происходить быстрѣе, нагрѣваніе или охлажденіе. Скорость нагрѣванія будетъ зависетьъ отъ скорости реакціи и отъ величины теплового эффекта ея, скорость же охлажденія будетъ зависетьъ отъ того, насколько температура окружающей среды ниже температуры начала реакціи. Очевидно, приближая температуру окружающей среды все болѣе и болѣе къ температурѣ начала реакціи, мы наконецъ достигнемъ такой температуры, при которой нагрѣваніе содѣльных точекъ будетъ происходить быстрѣе охлажденія и тогда, слѣдовательно, реакція протечетъ далѣе сама собой, хотя масса реагирующихъ тѣлъ будетъ нагрѣта ниже температуры начала реакціи. вмѣсто нагрѣванія окружающей среды можно того же эффекта достигнуть инымъ способомъ, а именно нужно мѣстное нагрѣваніе въ одной точкѣ довести до болѣе высокой температуры, тогда скорость реакціи возрастетъ, а, значитъ, и выдѣленіе теплоты и нагрѣваніе содѣльных точекъ произойдетъ быстрѣе, и если мѣстное нагрѣваніе будетъ произведено до достаточно высокой температуры, то прибыль теплоты къ содѣльнымъ частицамъ будетъ превышать потерю теплоты въ нихъ черезъ лучеиспусканіе и теплопроводность. Выводъ отсюда такой, что температура начала реакціи и температура воспламененія вообще, говоря, различны и различіе между ними тѣмъ больше, чѣмъ далѣе температура окружающей среды отстоитъ отъ температуры начала реакціи и чѣмъ меньше тепловой эффектъ реакціи. Дѣйствительно, опытъ показываетъ, что для гремучаго газа температура воспламененія при обыкновенной температурѣ лежитъ около

600°Ц., а между тѣмъ температура начала реакціи ниже 300°Ц., и даже, судя по опытамъ Гелье, она 200°Ц. Этими же соотношеніями объясняется, почему въ тонкихъ капиллярахъ взрывъ гремучаго газа не передается и зависитъ оттого, что стѣнки капилляра, представляя значительную массу сравнительно съ массой газа, отнимаютъ теплоту и не даютъ частицамъ газа нагрѣться до необходимой температуры. Само собой понятно, что при эндотермическихъ реакціяхъ распространеніе реакціи, слѣдствіе мѣстнаго нагрѣванія, происходить не можетъ, такъ какъ при этомъ не только нѣтъ выдѣленія теплоты, а наоборотъ происходитъ поглощеніе тепла и потому температура содѣльных частицъ не можетъ повышаться. Кромѣ теплоты, и другіе виды энергіи могутъ вызывать наступленіе Х. реакціи.

Механическая работа способна вызывать многія химическія реакціи. Такъ, многія тѣла вступаютъ въ реакцію ниже температуры начала реакціи, подѣ влияніемъ давленія, тренія или удара. Въ этомъ отношеніи особенно поучительны опыты Спринга, которому удалось при помощи давленія въ нѣсколько тысячъ атмосферъ получить многіе сѣринистые металлы при обыкновенной температурѣ, подвергая давленію смѣси мелко измѣленныхъ металловъ съ порошкомъ сѣры.

Дѣйствіе свѣта также вызываетъ многія химическія превращенія. Классическимъ примѣромъ можетъ служить реакція соединенія подѣ влияніемъ свѣта хлора съ водородомъ, изученная Бунзеномъ и Роско. Сюда же относятся тѣ реакціи галлоидныхъ соединеній серебра, на которыхъ основана фотографія. Наконецъ, подѣ влияніемъ свѣта же происходитъ въ зеленыхъ частяхъ растений разложеніе углекислоты и воды, при чемъ выдѣляется кислородъ и образуются углеводы. Область химіи, изучающая эти превращенія, называется фотохиміей.

Электричество съ давнихъ поръ служитъ могущественнымъ орудіемъ для возбужденія химическихъ реакцій, при чемъ пользуются или гальваническимъ токомъ, подѣ влияніемъ котораго въ электролитахъ происходятъ различныя Х. реакціи (электролизъ), или тихимъ разрядомъ, когда реакцію производить въ діэлектрикѣ, подверженномъ дѣйствию двухъ противоположныхъ электрическихъ зарядовъ. Классическимъ примѣромъ превращенія, подѣ влияніемъ тихаго разряда, является образованіе озона.

Наконецъ, къ числу возбудителей Х. реакцій относится такъ наз. *контактные дѣйтели*. Контактными дѣйтелями назыв. тѣла, которые вызываютъ Х. превращеніе однимъ своимъ присутствіемъ. Наиболѣе замѣчательнымъ тѣломъ въ этомъ отношеніи является платина, особенно, когда она берется въ видѣ мелко раздробленной пыли (Бредигъ) или въ видѣ губчатой платины. Роль контактныхъ дѣйтелей заключается въ томъ, что они понижаютъ температуру начала реакціи и увеличиваютъ скорость реакціи; характерно при этомъ то, что въ Х. равновѣсіяхъ предѣла они не мѣняютъ. Приливленіе контактныхъ дѣйтелей

въ настоящее время достигаетъ большого значенія, такъ какъ ихъ начинаютъ примѣнять въ большемъ размѣрѣ въ заводскомъ дѣлѣ (производство сѣрной кислоты).

Къ числу замѣчательныхъ явленій, весьма близко подходящихъ къ контактнѣмъ, относится роль воды въ Х. реакціяхъ. Извѣстно, что многія тѣла, повидимому, не способны реагировать съ водой, не реагируютъ и между собой, если совершенно лишены влажности. Такъ, горящая окись углерода гаснетъ при погруженіи въ сухой кислородъ; точно также HCl и NH_3 , тщательно высушенные, не соединяются между собой и т. п. Роль воды во всѣхъ этихъ явленіяхъ до сихъ поръ совершенно не объяснена. Наконецъ, необходимо упомянуть о живыхъ возбудителяхъ — низшихъ *микроорганизмахъ*, присутствіе которыхъ является необходимымъ условіемъ при многихъ процессахъ. Сюда относятся броженіе, гниеніе, образованіе въ почвѣ азотистыхъ соединений и множество другихъ превращеній. По всей вѣроятности, дѣйствіе микроорганизмовъ въ этихъ случаяхъ сводится къ дѣйствію особыхъ соединений, вырабатываемыхъ въ организмѣ; примѣрами подобныхъ соединений могутъ служить напр. оксидаза, зимаза и др., называемыя неорганизованными ферментами.

Намъ остается разсмотрѣть еще Х. реакціи съ точки зрѣнія скорости ихъ. Подъ именемъ *скорости Х. реакціи* подразумѣваютъ отношеніе между количествомъ вещества, испытавшемъ превращеніе, и количествомъ времени, во время котораго превращеніе произошло. Въ статьѣ химическія равновѣсія было выяснено, что скорость превращенія принимается пропорціональной произведенію дѣйствующихъ массъ или концентрацій. Поэтому общее уравненіе скорости Х. реакцій будетъ при постоянной температурѣ:

$$-\frac{dC}{dt} = k f(C),$$

гдѣ C есть концентрація системы, t —время, а k постоянная величина, характерная для даннаго превращенія. Изъ этого уравненія видно, что ходъ Х. превращенія обуславливается двумя обстоятельствами: величиною k и видомъ функціи $f(C)$. Величина k показываетъ, насколько быстро протекаетъ процессъ во времени, и чѣмъ больше k , тѣмъ быстрее совершается превращеніе. Видъ функціи $f(C)$ показываетъ, какъ съ измѣненіемъ времени измѣняется скорость процесса. Что касается первый величины k , то до сихъ поръ мы пока еще не имѣемъ данныхъ для того, чтобы выразить ее въ абсолютныхъ единицахъ—въ секундахъ—для большинства Х. реакцій. Мы можемъ только сказать, во 1) что величина k сильно измѣняется съ температурой и средой, въ которой совершается реакція, и во 2) что для различныхъ реакцій требуются всего сотыя и даже тысячныя доли секунды (таковы, напр., взрывы), для другихъ реакцій необходимы часы, дни и даже годы. Что касается вида функціи $f(C)$, то можно съ большою достовѣрностью считать

ее достаточно извѣстной. Оказывается, что видъ этой функціи зависитъ отъ числа частицъ, участвующихъ въ реакціи. Такъ, для одномолекулярнаго превращенія, когда въ реакціи участвуетъ одна частица, мы имѣемъ:

$$-\frac{dC}{dt} = kC;$$

если въ реакціи участвуютъ двѣ частицы, мы имѣемъ

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2$$

и т. д. и, наконецъ, для n частицъ, мы имѣемъ

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n.$$

Интегрируя эти уравненія, получимъ простыя выраженія, связывающія t и C , т. е. время и концентрацію, и можемъ провѣрить путемъ опыта справедливость основныхъ уравненій скорости, опредѣляя концентрацію черезъ различные промежутки времени и выражая постоянную k черезъ t и C . Тогда, въ случаѣ, если наши уравненія отвѣчаютъ дѣйствительности, для k должна получаться всегда одна и та же величина. Такимъ образомъ и были изучены многія реакціи, и оказалось, что съ большою достовѣрностью эти уравненія могутъ считаться справедливыми. Необходимо, однако, замѣтить, что всѣ эти уравненія приложимы только для газовъ и разбавленныхъ растворовъ, т. е. тогда, когда измѣненіе концентраціи не вліяетъ на свойства среды, потому что измѣненіе среды существенно измѣняетъ константу k . Объ обратимыхъ реакціяхъ—см. Обратимость хим. реакцій и Химическія равновѣсія.

А. Байковъ.

Химическія формулы—см. Формулы химическія (XXXVI, 294).

Химическія уравненія (равенства)—см. Формулы химическія.

Химическое соединеніе—см. Химія.

Химическое сродство.—«Способность каждаго простаго тѣла соединяться съ другими элементами и образовывать съ ними сложныя тѣла, въ большей или меньшей степени склонныя давать новыя, сложнѣйшія соединенія, составляетъ основной характеръ каждаго элемента. Такъ, напр., сѣра соединяется легко и съ металлами, и съ кислородомъ, и съ хлоромъ, и съ углеродомъ, серебро же и золото трудно вступаютъ въ соединенія и многія происходящія изъ нихъ соединенія непрочно, легко разлагаются при накаливаніи. Причину или силу, побуждающую вещество въ Х. измѣненіямъ, должно считать въ то же время причиной, удерживающею разнородные элементы въ соединеніи и придающею образовавшимся веществамъ извѣстную степень прочности. Эту причину или силу называютъ *сродствомъ* или *Х. сродствомъ* (affinitas)» (Д. Мендѣлеевъ, «Основы химіи»). Возникновеніе понятія о Х. сродствѣ относится еще къ временамъ алхиміи и самое это слово обязано своимъ происхожденіемъ тому мнѣнію, что способность тѣла вступать въ соединенія обуславливается близостью, сходствомъ соединяющихся