

Г. И. Гесс

**Термохимические
исследования**

Классики науки

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
Г11

Г11 **Г. И. Гесс**
Термохимические исследования: Классики науки / Г. И. Гесс – М.: Книга по Требованию, 2023. – 204 с.

ISBN 978-5-458-32810-4

Настоящее издание содержит все опубликованные академиком Германом Ивановичем Гессом статьи, посвященные его исследованиям в области термохимии, благодаря которым его имя навсегда останется в анналах истории науки и с которыми несравнимо по значимости все другое им сделанное. Также публикуются три письма Г. И. Гесса к Араго, содержащие много интересного материала в области термохимических исследований.

ISBN 978-5-458-32810-4

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2023

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2023

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint





ГЕРМАН ИВАНОВИЧ
ГЕСС

ЗАМЕТКА О ПРИМЕНЕНИИ ГОРЯЧЕГО ВОЗДУХА ДЛЯ ПИТАНИЯ ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ¹

[Доложено 15 апреля 1836 г.]*

Существует мало практических вопросов, которые с бóльшим основанием привлекали бы к себе внимание ученых, чем тот, о котором говорится в предлагаемой заметке. Ввиду того, что в мои намерения не входит давать здесь исторический обзор всего, что было сделано в этой области, я ограничусь лишь напоминанием о том, что это изобретение вызвало в свое время ряд возражений, на первый взгляд казалось бы, весьма обоснованных. С другой стороны, даже тем, кто на основании сравнительных экспериментов считали это изобретение не вызывающим сомнений, не только не удалось еще доказать полную достоверность результатов своих экспериментов, но они даже признаются в том, что не могут объяснить причины уменьшения расхода топлива и повышения температуры доменных печей, питаемых предварительно нагретым воздухом. Между тем очевидно, что на крупных промышленных предприятиях особенно важно

* Относительно примечаний к насоящей книге следует заметить, что примечания самого Гесса в тексте отмечены: [Гесс], редакционные же: [Ред.] Так как в книге везде сохранены формульные обозначения времен первой половины прошлого века, вниманию читателя прежде всего рекомендуется примечание².

После названия статьи Гесс имел обыкновение помещать дагу доклада на Конференции Санкт-Петербургской Академии наук, членом которой он был избран еще до начала своих термохимических исследований.— [Ред.].

руководствоваться теорией; это помогает избежать дорогостоящих и часто бесполезных опытов, которые наносят ущерб коммерческой стороне дела. Все эти соображения и заставляют меня обратить внимание ученых на первопричину рассматриваемого вопроса.

В феврале 1834 г. я имел честь доложить этому собранию работу «О количестве тепла, выделяемого при химических соединениях» (I часть). В этом докладе я ссылался на работы Лавуазье, Лапласа, заметку г-на Велтера и позднейшие исследования г-на Дебре³. Все эти авторы сходятся на том, что одно и то же количество кислорода выделяет при соединении с различными веществами одинаковое количество тепла; иными словами, количества тепла, выделяемые при сжигании различных веществ, находятся между собой в постоянных соотношениях, подобно атомным весам самих веществ. Я также привел мнения г. г. Дюлонга⁴ и Пти⁵ и все другие доводы, которые, как мне кажется, говорят против утверждений г-на Дебре. Наконец, я закончил свой доклад описанием тех опытов, которые я провел с целью выяснить этот вопрос и которые имеют целью доказать, что количества тепла, выделяемые при химических соединениях, не постоянны.

Нетрудно заметить связь этих исследований с трактуемым здесь вопросом. Существуют два объяснения сущности теплоты. Одно из них предполагает существование особого вида материи, тогда как другое представляет тепловые явления как колебания эфира, наподобие волновой теории света. Первая из этих гипотез могла бы считаться правильной, если бы было доказано, что соединение теплорода с весомыми веществами происходит в определенных отношениях. Применяя эту гипотезу к явлениям, имеющим место в доменных печах, мы видим, что, поскольку одинаковые количества весо-
мых элементов могут выделить лишь одинаковое количество тепла, предварительное согревание воздуха в специальном аппарате не может дать никакого преимущества, так как вся теплота, выделяемая данным топливом, не может передаваться воздуху, так что неизбежно получается потеря тепла. В лучшем случае можно было бы

получить небольшую выгоду от нагревания воздуха, используя для этого теплоту, выделяемую колошником домны.

С точки зрения теории колебаний, дело обстоит совершенно иначе. Представим себе молекулу, колеблющуюся с определенной скоростью; ясно, что, если мы добавим новый импульс к тому, которым она уже обладает, то в результате будет иметь место ускорение движения и большая интенсивность колебаний. Если же, наоборот, мы не сообщим этой молекуле нового импульса до тех пор, пока движение, которым молекула уже обладает, или не прекратится полностью, или по крайней мере значительно не уменьшится, то очевидно, что интенсивность движения, которая будет ей сообщена и которая является только результатом этого последнего импульса, не сможет быть равной интенсивности, отвечающей первому случаю. Но, каким бы способом не осуществлялось выделение тепла и его измерение, ясно, что, беря в каждом опыте одни и те же вещества и в одинаковых условиях, мы должны получать согласные между собой результаты. Когда производится соединение двух видов весомой материи, то соотношения, в которых они взаимодействуют, постоянны и не зависят от интенсивности самого процесса соединения. Но, для случая выделения тепла, влияние интенсивности действия собственно и является тем основным моментом, к которому сводится весь вопрос.

В своих опытах я пользовался ледяным калориметром. Так, например, я поглощал сухой хлористоводородный газ водой. При этом я изменял скорость взаимодействия, чтобы получить различную интенсивность процесса. Для одного и того же количества газа соотношение продолжительности опытов равно 60' к 25', отношение выделенных количеств тепла получалось равным 150 к 169. Подобные результаты я получал несколько раз, причем нужно отметить, что в случае, когда взаимодействие протекало с наибольшей скоростью, наблюдалась потеря тепла, тогда как при медленном взаимодействии знак калориметрической ошибки изменялся на обратный. Отсюда ясно, что все возможные ошибки приводят к уменьшению, а не к увеличению числа, выражающего разность.

Если бы полученные мною данные были подтверждены каким-нибудь опытным исследователем, то это не только подвело бы твердую базу под теорию колебаний, но и установило бы как непреложный факт, имеющий первостепенное практическое значение, — преимущество применения подогретого воздуха для поддержания горения в доменных печах.



ЗАМЕТКА О ВЫДЕЛЕНИИ ТЕПЛА В КРАТНЫХ ОТНОШЕНИЯХ ⁶

[Доложено 1 марта 1839 г.]

Заглавие этой заметки, раскрывающее ее содержание, освободит меня от написания введения. Я ограничусь тем, что изложу систему опытов, которые привели меня к этому [т. е. сформулированному в заглавии.— *Ред.*] заключению. Я пользовался серной кислотой различной концентрации, причем сдержанье воды колебалось от 1 до 6 атомов на один атом кислоты, и наблюдал повышение температуры при смешивании вышеупомянутой кислоты с избытком воды. Затем, когда я отнес количество выделившейся теплоты к одному и тому же количеству безводной серной кислоты, то нашел, что числа, выражающие относительные количества выделившейся теплоты, были кратными друг другу или близкими к кратным.

Вот один пример ⁷.

Количество теплоты, приходящейся на 1 атом безводной серной кислоты	Найдено	Вычис- лено	Множи- тель	Разность
H^6S	43,8	43,8	2	—
H^4S	67,2	65,7	3	1
H^3S	93,5	87,6	4	1
H^2S	132,6	131,4	6	2
HS	222,5	217,8	10	4

Нетрудно убедиться, что найденные кратные отношения имеют большое сходство с кратными отношениями, известными для весовых отношений веществ. Во всяком случае количества выделяющейся теплоты доказывают, что существует более чем три определенных соединения серной кислоты с водой. С одной стороны, мы знаем, что первый атом воды удерживается с бóльшей силой, чем второй, второй же атом — с бóльшей силой, чем последующие ⁸; приведенные выше цифры показывают, что чем прочнее образующиеся соединения, тем больше выделяется тепла. Это позволяет надеяться, что точные измерения количеств тепла дадут нам относительную меру сродства и приведут нас к раскрытию его законов. Хотя описываемый мною опыт является пока единственным, результаты которого получены с достаточной точностью, однако я имею результаты и других опытов с приблизительно такой же точностью.

Непременный Секретарь Академии г-н Фусс и профессор Якоби ⁹ присутствовали при выполнении одной серии опытов и разрешили мне сослаться на них, как на свидетелей, могущих удостоверить правильность описанных в данной статье фактов.

В настоящее время я занят тем, чтобы распространить эти опыты на другие вещества и установить, существует ли тепловой эквивалент или нет, во всех соединениях аналогичного состава. Статья, над которой я работаю, будет содержать все необходимые подробности.



ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ¹⁰

[Доложено 27 марта 1840 г.]

1) Выделение теплоты, которое сопровождается каждое химическое соединение, на протяжении длительного времени привлекало внимание ученых. Среди исследователей, работавших в этой области знания, мы находим имена Крауфорда ¹¹ (Crawford), Лавуазье ¹², Дальтона ¹³, Дэви ¹⁴, Рихтера ¹⁵, Дюлонга и многих других. Однако до сих пор все успехи в этой области свелись лишь к познанию нескольких разрозненных фактов. Поэтому я приступаю сейчас к этому вопросу, рассчитывая на снисходительность читателя.

2) Год тому назад я опубликовал заметку, целью которой было установить следующий закон: когда два вещества соединяются между собой в нескольких соотношениях, то количества теплоты, выделяющейся при образовании каждого из этих соединений, находятся между собой в кратных отношениях. Я хочу прежде всего изложить методы, посредством которых я пришел к этому выводу, и приемы, использованные мною для подтверждения их.

3) Я начал с того, что стал смешивать серную кислоту и воду в определенных соотношениях. В виду того, что обычную серную кислоту (H_2SO_4) безопасно разбавлять только в случае добавления воды в количестве, необходимом для приготовления двугидрата ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), я вынужден был прибегнуть к косвенному методу. Прежде всего я

определил, до какого предела должна быть разведена кислота, чтобы последующее прибавление воды уже не вызывало заметного повышения температуры. Я пользовался термометром Коллардо с делениями на стекле, позволяющим определять температуру с точностью до десятых градуса.

Найдя нужный предел, я с помощью таблиц Паркса * определил количество воды, которое необходимо прибавить, чтобы довести до такой плотности серную кислоту, содержащую 1, 2, 3, 4, 5 атомов воды.

Я приготовил с этой целью, пользуясь теми же таблицами, определенное количество этих кислот различной степени гидратации. Затем я смешал в стеклянном сосуде порцию одного из этих растворов с требуемым количеством воды. Обе жидкости до смешения имели в точности одну и ту же температуру, что легко достигалось хранением их в одинаковых условиях в течение ночи. После смешения этих жидкостей, термометр показывал температуру раствора. В виду того, что масса жидкости, так же как и повышение температуры были известны, мы имели возможность вычислить количество теплоты, выделившейся при образовании соединения.

Для сравнения результатов многих опытов, требовалось ввести единицу. За таковую я принял некоторое количество безводной серной кислоты ¹⁶.

Итак, предположим, что опыт производился с кислотой H^3S . Поскольку количество этой последней было известно, то известно также и содержащееся в нем количество безводной серной кислоты, например, 4 части. Тогда экспериментально полученное количество тепла, разделенное на 4, покажет нам, сколько весовых частей может быть нагрето на 1 градус одной частью безводной кислоты.

Термометр, которым я пользовался, имел стоградусную шкалу. Все приведенные ниже данные относятся только в такому термометру. Вес взятых для опыта веществ безразличен, поэтому результаты

* См. P a r k e s. Chemical Essays. T. I, p. 504.— [Гесс].