

Большая советская энциклопедия (БСЭ), первое издание, 1936, том 57, стр. 318-331. Text (in Russian exclusively) is available at https://archive.org/details/bse_1_izd_tom_57/page/n163/mode/2up.

*This text is copied below, with highlighting (yellow) of the names mentioned as the cornerstones for development of the area. **Original names and corresponding findings are mentioned in footnotes.** We believe that the names allow to understand how the authors presented the development of physical chemistry. The list of mentioned names is also important because political attack against Syrkin and Frumkin in 1940s started just from accusing them of the undervaluing of contribution of Russian scientists. **Actually, there are dozens of foreign names.***

However, Russian contribution is not absent completely. One can meet the following names: (1) D.I. Mendeleev (in respect to periodic law), (2) M.V. Lomonosov (in respect to his less known possible priority); (3) G. Hess (in respect to the heat of reaction; Hess was of foreign origin, born in Geneva, but lived and worked in Russian Empire); (4) <D.P.?> Konovalov (in respect to development of thermodynamics), (5) N.N. Semenov (in respect to kinetics of chain reactions). Among physicists who affected the development in XX century, (6) L.I. Mandelstam is mentioned (in respect to Raman spectroscopy as a tool to study molecules). Among the foreign names, one can also find several persons who belonged to Russian Academy of Sciences as external members during pre-revolutionary period. P. Ehrenfest can be also added to the list, as he worked in Russian in 1907-1912.

Physical chemistry is considered in a broad sense: in addition to thermodynamics, kinetics, interfacial phenomena, electrochemistry, and colloids, there are the issues later assigned to chemical physics and solid state chemistry. Three periods of the development of physical chemistry are conditionally identified: (1) generalization and formulation of simple concepts in the course of empiric chemical research <from de Lavoisier, and up to appearance of periodic law>; (2) development of quantitative concepts for phenomena and processes in chemical systems, escaping the account for specific details of such systems (up to Nernst's heat theorem); (3) studies of elementary events with involvement of atomic and molecular level information (XX century).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. **Введение.** Строгое определение физической химии представляет некоторые затруднения. Ф. х. как самостоятельная дисциплина оформилась и стала быстро развиваться начиная с 80-х годов 19 в. С этого времени под Ф. х. понимается совокупность исследований, связанных с применением физических теорий и методов к решению химических проблем. Но вместе с тем Ф. х. по существу — теоретическая химия, и как таковая она существовала гораздо раньше. Однако в предшествующую эпоху она не составляла особой науки и не была дифференцирована, хотя элементы физической химии уже в то время сопутствовали каждому более или менее крупному химическому открытию. В дальнейшем значительная часть химической теории, в особенности в области органической химии, развивалась независимо от Ф. х., не образуя с ней единого научного целого, и только в наст. время Ф. х. на последнем этапе своего развития приближается к объединению всех частей теоретической химии. В интересах правильного исторического освещения целесообразно разбить развитие Ф. х. на три этапа. К первому мы относим тот период, когда Ф. х., не будучи еще самостоятельной наукой, тем не менее уже существовала и играла заметную роль как обобщение, к-рое шло параллельно накоплению научного материала. **В этом смысле первый период (если опустить предисторию) начинается с Лавуазье¹ и завершается созданием периодической системы Менделеева.** Тут еще

¹ The first period of the development of physical chemistry starts from Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794) and is completed when Mendeleev's empiric periodic law is formulated.

нет резкой грани между химией и Ф. х., но химики в процессе работы формулируют ряд закономерностей, к-рые потом в руках физиков должны найти себе объяснение и обоснование. Одновременно успехи физики приводят к созданию двух крупных отделов - термодинамики и электродинамики. Это создает базу для второго этапа развития Ф.х., к-рый характеризуется тем, что Ф. х. обособляется и начинает вести раздельно самостоятельное существование наряду с неорганической и органической химией. Ф. х. уже не связана со спецификой данной реакции; предметом исследования становится реакция вообще в ее формальной термодинамической трактовке или раствор вообще с точки зрения общих законов, описывающих поведение вещества в растворенном состоянии. Черты, присущие данной системе, отходят на второй план. **Второй период завершается тепловой теоремой Нернста² (1906).** С конца 19 в. в связи с развитием статистической механики и открытием электронной теории, появлением теории квант (1900) и триумфом атомистики Ф. х. вступает в новый, третий период. В поле исследования становится элементарный акт химич. реакции; формальная термодинамика и формальная кинетика уже недостаточны. Химия заимствует из физики учение о строении атома и молекулы и новую микромеханику атома. И снова специфичность химич. процесса, затерянная было во втором периоде, выступает наружу. Грани между физикой и Ф. х. начинают понемногу стираться, и такая насущная химическая проблема, как природа связи и валентных сил, фигурирует в современной физике как физическая проблема многих тел в квантовой механике. В связи с этим Ф. х. опять возвращается к веществу, к атому, к молекуле и в свете новых методов подходит к изучению сложных комплексных систем.

Рассматриваемые три периода не отделены друг от друга резкой гранью хронологических дат; они взаимно проникают, переплетаясь иногда весьма сложным образом. Существенна не дата того или иного открытия, а общий ход развития в пределах каждого историч. этапа.

История физической химии. Первый рассматриваемый период **начинается с работ Лавуазье³, установившего закон сохранения веса (1770) при химических реакциях. Еще раньше этот закон открыт был Ломоносовым (1745), но работа Ломоносова прошла незамеченной.** Развитие и применение весового метода приводят к открытию новых количественных закономерностей (закон кратных отношений, закон простых объемных отношений реагирующих и возникающих веществ при газовых реакциях). В связи с этим вырастает **атомистическая теория (Дальтон, 1803—04)⁴,** в к-рую легко укладываются наблюденные закономерности. Атомистика возрождает старые материалистические представления; известную роль в усилении позиции атомизма сыграл механистический материализм, связанный с расцветом механики и астрономии. (На базе закона сохранения вещества и атомистики, химия начинает строиться как новая наука). **Авогадро⁵ (1811)** высказывает свою вначале недостаточно оцененную гипотезу, согласно к-рой в равных объемах газов при одних и тех же физических условиях содержится одинаковое число частиц. Далее он формулирует разницу между атомами и молекулами (элементарные и интегральные молекулы). Однако значение гипотезы Авогадро было осознано только впоследствии, когда выяснилось, что она позволяет однозначно определить молекулярный вес. Теоретический смысл этого закона стал ясен еще позже на базе кинетической теории и статистической механики. Введение атомистических представлений поставило работу исследователей на правильный путь. Вместе с тем появилась насущная потребность в точных

² Walther Nernst (1864-1941), heat theorem (1906).

³ Lavoisier again, his law of conservation of mass (1770) is the same as Mikhail V. Lomonosov (1711-1765) formulated in 1745 in the work passed unnoticed. 1945 (or, according to many later sources, 1948) is not a year of publication, but of a private letter. [See Bull. Hist. Chem. 51 \(2026\) 99-113](#) for Refs and comments concerning Lomonosov's contribution.

⁴ John Dalton (1766-1844), atomistic concept (1803-1804)

⁵ Amedeo Avogadro (1776-1856), determination of relative masses of molecules (1811)

критериях для установления атомных весов. Сюда прежде всего надо отнести закон **Дюлонга и Пти (1819)⁶** (Произведение атомных весов нек-рых известных простых веществ на их удельную теплоемкость дает близкие значения. Это помогло найти атомные веса неизвестных элементов). Только впоследствии, когда твердое металлическое тело стало трактоваться как совокупность пространственных осцилляторов, были поняты **как закон Дюлонга и Пти**, так и отклонения от него. Другая возможность вытекала из **наблюдений Мичерлиха⁷ (1818) над изоморфизмом**. Оказалось, что сходство строения вызывает идентичность форм. Из этого был сделан обратный вывод, что кристаллографические аналогии могут быть использованы для определения химических формул.

Перечисленные закономерности были получены в результате применения физических методов к решению химических задач. Однако эти методы заимствовались из физики не в готовом виде, а возникали в процессе развития химии и лишь впоследствии были физически осмыслены и, так сказать, узаконены. Внедрение атомистики и **постепенное формирование понятия химического соединения (Бертолле-Дальтон)⁸** поставили в новой плоскости вопрос о причине химического взаимодействия и о природе сродства. **Берцелиус⁹** ясно отдавал себе отчет в том, что с учетом только общих основ атомистики закон кратных отношений не может быть понят до конца. Повидимому должны быть законы, ограничивающие число мыслимых соединений и определяющие количественные отношения взаимодействующих частиц. Законы сродства регулируют состав соединений. **Первые электрохимические работы Дэви¹⁰ (1807—08) привели Берцелиуса и Дэви к выводу**, что сродство возникает в результате присущих частицам электрических свойств. На базе электрохимических **представлений Берцелиус делает попытку систематизировать весь химический материал (1819)**. Была создана единая система, в которой электрополярность играла роль движущей силы химического сродства. Кислоты, щелочи, окислы металлов, ангидриды кислот находят себе место в классификационной сетке Берцелиуса. **Законы электролиза Фарадея¹¹ (1833)** еще ярче подчеркнули универсальную связь грамм-эквивалента любого вещества с определенным количеством электричества. Много лет позже **Гельмгольц¹² (1881)** указал, что законы Фарадея ведут к представлению о дискретности электрических зарядов.

Однако представления Берцелиуса не стали доминирующими в последующую эпоху. Быстро накапливавшийся материал органической химии не укладывался в рамки берцелиусовской электрополярной систематики. Кроме того, несмотря на все успехи, критерий определения атома и молекулы в тот период еще не отличался однозначностью. Весовые отношения имеют строго определенное значение, но формулы зачастую приписываются разные. В связи с этим на первом плане фигурирует наблюдаемый и непосредственно измеряемый соединительный вес и химический эквивалент. Для первого периода характерно, что значение найденных физических закономерностей еще не осознано до конца. Для химиков это — более или менее удачное обобщение, сделанное на ограниченном материале. На этом этапе большую роль сыграло развитие органической химии. Жерар воскрешает лежавшую под спудом гипотезу Авогадро. Определение молекулярного веса по плотности пара позволяет разобраться в большом

⁶ Pierre-Louis Dulong (1785–1838) and Alexis-Thérèse Petit (1791–1820), the law of constant specific heat capacity (1819).

⁷ Eilhard Mitscherlich (1794–1863), isomorphism (1819).

⁸ Claude Louis Berthollet (1748–1822) and John Dalton (1766–1844), notions of chemical compound/(non)stoichiometry (around 1803).

⁹ Jöns Jacob Berzelius (1779–1848), chemical affinity (1819)

¹⁰ Humphry Davy (1778–1829), systematic electrolysis experiments (1807–1808)

¹¹ Michael Faraday (1791–1867), laws of electrolysis (1833)

¹² Hermann von Helmholtz (1821–1883), discreteness of electric charges as predicted by Faraday laws (1881)

многообразии органических веществ. Теория типов и замещений создает фундамент для структурной теории (Кекуле¹³, 1858—65). На смену электродуалистическим представлениям пришла унитарная теория Дюма¹⁴ (1839). Обосновывается теория валентности, к-рая в основном дошла и до нашего времени. Структурная теория надолго обеспечила развитие органической химии. 60-е годы ознаменовались большими успехами в смысле окончательного установления ряда атомных, молекулярных эквивалентных весов и формул (Канниццаро¹⁵, 1860). Совокупность всех этих данных позволяет Менделееву¹⁶ создать свою периодическую систему (1869), основанную на атомном весе как на классификационном признаке. Свойства элементов и их соединений оказываются в периодической зависимости от величины атомного веса. Эмпирическая закономерность, найденная Менделеевым, сыграла огромную роль, хотя теоретическая интерпретация заставляет нас сейчас далеко отойти от хода идей Менделеева.

Второй период связан с более широким развитием математической теории. В первой половине 19 века в химии доминирует описание. Химия, по выражению Дюбуа-Реймона, еще не точная наука, она недостаточно математизирована, к ней надо привлечь физические методы. Перечисление последних в вводной статье к первому тому журнала «*Zeitschrift für physicalische Chemie*» (1887), организованного Оствальдом и Вант-Гоффом¹⁷, представляет целую программу. Тут и физическая и оптическая кристаллография, оптика, рассеяние и преломление света, спектральный анализ, термохимия, механическая теория тепла, диссоциация, электрохимия, механизм молекулярных процессов и многое другое. Отныне химия должна давать материал, а физика—методы. Уже в течение первого периода появлялись работы, к-рые по содержанию характерны для второго этапа. Теория первого периода служила гл. обр. для установления формул и состава. Но наряду с этим отыскивались закономерности, присущие химической реакции вообще как процессу, переводящему начальные вещества в конечные продукты. Была открыта обратимость реакций (Бертело¹⁸, 1862); установлено явление термической диссоциации как функции температуры (Девиль¹⁹, 1857). В логической связи с этим находится закон действия масс Гульдберга и Вооге²⁰ (1864—67). Реакция характеризуется константой равновесия, дающей отношение «активных масс» исходных и конечных веществ. Кинетический вывод закона действия масс характерен для научного стиля второго периода. Здесь речь идет о реакции вообще, причем применяются весьма общие соображения относительно одновременного течения прямого и обратного процессов и динамического характера химического равновесия. Вильгельми²¹ (1850) в своей работе о скорости инверсии сахара устанавливает формальный закон химической кинетики, по к-рому скорость реакции в нек-рый момент времени пропорциональна наличной концентрации. И этот закон по духу принадлежит уже ко второму периоду. Еще раньше Деберейнер и Берцелиус²² (1835) устанавливают основы учения о катализе. Наряду с Вильгельми, Гульдбергом и Вооге необходимо упомянуть Гесса²³,

¹³ Friedrich August Kekulé (1829-1896), concept of chemical bonding (1858-1865).

¹⁴ Jean Baptiste André Dumas (1800-1884), “unitary” concept of molecular structure (1839).

¹⁵ Stanislao Cannizzaro (1826-1910), notions of atom, molecule, and equivalent, refined atomic masses (around 1860).

¹⁶ Dmitriy I. Mendeleev (1834-1907), periodic law (1869).

¹⁷ Wilhelm Friedrich Ostwald (1853-1932) and Jacobus Henricus van 't Hoff (1852–1911), mentioned here as initiators of *Z. phys. Chem.* In 1887.

¹⁸ Marcellin Berthelot (1827-1907), reversibility of chemical reactions (1862).

¹⁹ Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881), thermal dissociation (1857).

²⁰ Cato Maximilian Guldberg (1836-1902) and Peter Waage (1833-1900), the law of mass action (1864-1867).

²¹ Ludwig Ferdinand Wilhelmy (1812-1864), reaction rate vs. concentration dependence (1850).

²² Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849) and Jöns Jacob Berzelius (1779-1848), observation and later (1935) notion of catalysis.

²³ Germain Heinrich <German Ivanovich> Hess (1802-1850), heat of reaction depending only on the state of reactants and products (1840).

положившего начало термохимии. Правило. Гесса, по которому тепловой эффект реакции зависит от начального и конечного состояния системы, но не от пути перехода, является не чем иным, как следствием первого закона термодинамики, но Гесс нашел его уже в 1840, т. е. раньше Мейера.

В течение 80-х годов Ф. х. выделяется в самостоятельную науку с своим кругом интересов. Создается журнал, специально посвященный Ф. х. К этому моменту появились экспериментальные и теоретические предпосылки для успешного развития физической химии на основе термодинамики (Гельмгольц, 1882; Гиббс, 1875—78)²⁴, осмотической теории растворов ВантГоффа²⁵ (1886) и теории электролитической диссоциации Аррениуса²⁶ (1883). Формальная термодинамика, описывающая равновесное состояние системы помощью функций состояния, не зависящих от пути перехода, связала направление физического процесса со знаком изменения энтропии и свободной энергии. Равновесие характеризуется минимумом свободной энергии. Химическая реакция так. обр. получила расчетную основу, и максимальная работа как мера сродства пришла на смену старым представлениям Бертело²⁷ (1864), который мерою химического сродства считал тепловой эффект. Полная система химической термодинамики была построена Гиббсом, правило фаз которого позволило подойти к равновесиям в сложных гетерогенных системах. Фактическое внедрение методов термодинамики в Ф. х. было в первую очередь осуществлено Вант-Гоффом. Исследования Вант-Гоффа, Гельмгольца и Гиббса на много лет обеспечили работу целого поколения. Дальнейшим развитием химической термодинамики²⁸ мы обязаны голландским физико-химикам (Розебому и др.), французским исследователям (Лешателье, Дюгем), русским ученым (Коновалову) и ряду других.

Физическая теория разбавленных растворов объединила на основе термодинамики ряд закономерностей, как законы осмотического давления и понижения упругости пара, и сделала возможным определение молекулярных весов в растворах. Принципиально новая идея огромной важности была выдвинута Аррениусом, предположившим, что в проводящих растворах происходит распад нейтральных молекул на ионы и тем давшим возможность объяснить ряд свойств растворов электролитов. С этого момента ионы начинают играть большую роль во всем дальнейшем развитии химических представлений. Однако из поля зрения теории Вант-Гоффа—Аррениуса ускользает специфичность растворителя и растворенного вещества, ускользают отклонения, присущие данной системе. Реакция против физической теории нашла свое выражение в т. н. химич. теории растворов (Менделеев), по к-рой существенным является акт взаимодействия двух компонентов, образующих раствор. Лишь на основе современных воззрений на природу межмолекулярных сил стал возможен синтез этих двух точек зрения на растворы. Успехи Ф. х. и в особенности теории Аррениуса позволили Оствальду²⁹ изложить аналитич. химию в свете теории электролитической диссоциации, превратив ее тем самым из

²⁴ Hermann von Helmholtz (1821-1883) and Josiah Willard Gibbs (1839-1903), thermodynamic works of 1882 and 1875-1878, respectively.

^{25,26} Jacobus Henricus van 't Hoff (1852–1911), osmotic concept (1886).

²⁶ Svante August Arrhenius (1859-1927), electrolytic dissociation (1883).

²⁷ Marcellin Berthelot (1827-1907), reaction heat as a measure of chemical affinity.

²⁸ Countries and representative people are listed, who contributed to further development of thermodynamics, but no specific contributions are mentioned: Netherlands (Willem Bakhuis Roozeboom (1854-1907), France (Henri Louis Le Chatelier (1850-1936) and Pierre Maurice Marie Duhem (1861-1916)), Russia (Konovalov; there were two well-known persons with this last name, but we believe that Dmitriy Petrovich Konovalov (1856-1929) is mentioned, who studied phase equilibria).

²⁹ In this paragraph, Arrhenius, Van't Hoff, and Ostwald are mentioned again, in respect to electrolytic dissociation concept and its interplay with thermodynamics; Mendeleev is mentioned as an opponent of this concept.

старой рецептурной науки в систему положений, вытекающих из общей теории растворов и закона равновесия, примененного к ионным реакциям.

На основе термодинамики (Гельмгольц, 1877) и теории растворов (Нернст, 1888) было создано учение об электродвижущих силах и формальная теория электродных потенциалов, что означает важнейший этап в развитии электрохимии³⁰. Этих же представлений оказалось достаточно для создания основ теории поляризации (Нернст, Леблан, 1891)³¹ и первоначальной научной разработки проблем прикладного электролиза.

Оформление Ф. х. в качестве самостоятельной дисциплины положило начало внедрению методов и результатов физико-химических исследований в химическую пром-сть. Особенное значение имело изучение газовых равновесий, напр. решение таких проблем, как равновесие системы: углекислый газ, окись углерода и углерод, и применение этих результатов к доменному процессу. Венцом работы в этом направлении явилось изучение равновесия при образовании аммиака из азота и водорода (Габер, 1904—1914)³², на базе к-рого впоследствии была создана промышленность синтетического аммиака. В 1905 появилась книга Габера «Thermodynamik technischer Gasreactionen», в к-рой собран большой материал, охватывающий реакции промышленного значения. Развернутое уравнение максимальной работы позволило расширить круг расчетов на большой интервал температур. Применение правила фаз позволило классифицировать сложные системы, с к-рыми приходится иметь дело в хим. пром-сти, и сыграло большую роль в исследовании металлич. сплавов (Тамман)³³, солевых равновесий (Вант-Гофф)³⁴ и в технологии систем, включающих силикаты.

Господство формальной термодинамики послужило научной базой для того мировоззрения, к-рое в описательном методе видело сущность науки. Применение Ф. х. не было связано со спецификой изучаемой системы. Казалось, что можно успешно построить химию на такой широкой и просторной основе, как оба закона термодинамики. Школа Оствальда предлагала отвергнуть атомистику, эту «рабочую гипотезу», к-рая служила химикам в старые годы, но якобы уже сделала свое дело и стала ненужной в свете термодинамического формального описания. История через нек-рое время опрокинула это антиатомистическое учение. Доминирующее значение феноменологического метода сказалось и на других отделах Ф. х. К рассматриваемому периоду относится изучение кинетики ряда реакций, гл. обр. в растворах. Температурный коэффициент скорости объяснялся переходом через некоторое промежуточное активное состояние. Уравнение Вант-Гоффа и Аррениуса³⁵ для константы скорости $v = A \cdot \exp(-c/RT)$ может быть понято, если допустить, что между нормальными и активными молекулами существует термодинамическое равновесие. Таким образом и развитие кинетики не было связано ни с изучением механизма самого молекулярного процесса, ни с использованием достижений кинетической теории газов, которая в работах Максвелла, Клаузиуса и Больцмана³⁶ достигла уже высокой степени развития. Это отразилось и на развитии учения о катализе, в области к-рого однако уже успел накопиться большой экспериментальный материал, отчасти уже со времени

³⁰ Contributions of Helmholtz (1877) and Nernst (1888) to development of the concepts of electromotive force and electrode potentials are honored.

³¹ Walther Nernst (1864-1941) and Max Julius Louis Le Blanc (1865-1943), the concept of polarization (1891).

³² Fritz Jakob Haber (1868-1934), gas equilibria related to ammonia synthesis.

³³ Gustav Heinrich Johann Apollon Tammann (1861-1938), equilibria in metal alloys.

³⁴ Jacobus Henricus van 't Hoff (1852–1911), equilibria in solutions of salts.

³⁵ Van't Hoff and Arrhenius again, his time in respect to Equation for reaction rate.

³⁶ It is stated that the advances in the kinetic theory of gases were NOT used in chemical kinetics at this stage. The names of Maxwell, Clausius, and Boltzmann are only mentioned in relation to this missed theory.

Деберейнера и Берцелиуса³⁷. Во втором периоде методы гетерогенного катализа начинают осуществляться в промышленных масштабах (контактная серная кислота), и более глубокое изучение кинетических вопросов делается актуальной проблемой. Влияние техники на развитие этого отдела Ф. х. сказалось однако лишь в следующем периоде.

Для второго периода характерна классификация свойств, предложенная Оствальдом. Оствальд делит свойства на 1) аддитивные, т. е. те, к-рые не зависят от химич. состояния в том смысле, что числовая характеристика, данного свойства в соединении равна сумме числовых значений этого свойства для составных частей; на 2) коллигативные, которые для определенной группы веществ не зависят от химической природы и сохраняют постоянное значение (осмотическое давление, понижение упругости пара), и наконец на 3) конститутивные, где уже проявляется индивидуальная особенность данного соединения, данной структуры. Для второго периода характерны поиски свойств первого и второго рода. Не случайны напр. систематические исследования рефракции, к-рая оказывается одним из лучших проявлений аддитивности. И интересно, что отличие поляризации ординарной и двойной связи (совершенно естественное) рассматривается как отклонение от аддитивности. До нек-рой степени особняком в этот период стоит создание стереохимии—науки о пространственном расположении атомов — Лебелем и Вант-Гоффом (1874)³⁸, завершившее построение классической теории валентности. Благодаря работам Вернера³⁹ (1893) стереохимия завоевывает большое место и в неорганической химии комплексных соединений. Завершением второго периода, протекавшего в общем под знаком термодинамики, была тепловая теорема Нернста (1906), позволившая вычислить химическое равновесие из тепловых эффектов, теплоемкостей и химич. констант. Это был большой шаг вперед по сравнению с применением второго закона в его чистой форме. Но если корни теоремы Нернста идеологически лежат во втором периоде, то смысл и значение она получила уже в третьем периоде в свете квантовой, статистической механики.

В течение второго периода Ф. х. базировалась на классической физике. Для третьего этапа характерно проникновение в химию современной квантовой физики. Старая классическая физика была макрофизикой. С перенесением центра тяжести интересов на электрон, атом и молекулы макрозаконны оказались недостаточными. Противоречия в теории излучения привели в 1900 к теории квант (Планк). Приобретают большое значение статистические методы, позволяющие в свете молекулярнокинетических представлений интерпретировать закономерности формальной термодинамики. Крупнейшим достижением теоретической физики является создание квантовой механики (Эйнштейн, Бор, Дебройль, Шрёдингер, Гейзенберг, Дирак). Подобно тому как законы Кеплера вытекают из ньютоновой механики, так свойства атомов и молекул должны описываться, исходя из общих принципов квантовой механики. Слияние Ф. х. и физики вызывается общностью проблем, развитие обеих наук идет под знаком изучения строения вещества. Экспериментально устанавливается ядерная структура атома (Резерфорд). Спектроскопический опыт и квантовая механика позволяют охарактеризовать каждый электрон в атоме четырьмя квантовыми числами. Принцип Паули, согласно которому в атоме не может быть двух электронов с одним и тем же набором квантовых чисел, дает возможность объяснить периодическую систему.⁴⁰ Классификационным признаком элементов является уже не атомный вес, а порядковое число, дающее количество электронов в

³⁷ Döbereiner and Berzelius are mentioned at the context of accumulation of catalytic data starting from their time period.

³⁸ Joseph Achille Le Bel (1847-1930) and Jacobus Henricus van 't Hoff (1852-1911), stereochemistry (1874).

³⁹ Alfred Werner (1866-1919), concept of coordination <complex> compounds.

⁴⁰ In the first part of this paragraph, the names associated with quantum theory are listed: Planck, Einstein, Bohr, de Broglie, Schrödinger, Heisenberg, Dirac, Pauli. This is not about any direct application of these new concepts in physical chemistry, but in respect to the effect of XX century physics in general.

атоме и растущее на единицу при переходе от одного элемента к следующему. Решая проблему молекулы, т. е. задачи движения электронов в поле нескольких центров, квантовая механика вскрывает природу гомеоплярной связи и объясняет явление насыщенности валентных сил, специфичное для молекулы. Электростатические представления в ряде случаев оказываются подходящими для истолкования структуры ионных соединений, гетерополярной связи и внутримолекулярной поляризации. В свете новых представлений становится возможной дифференциация различных типов химической связи. Для современного этапа характерно широкое развитие экспериментальных методов изучения молекул твердых и жидких тел. Сюда надо отнести рентгенооскопию (Лауе, Брэгг, 1912), электронографию, спектроскопию в широком смысле от ультрафиолета до инфракрасной части, комбинационное рассеяние (Раман, Мандельштам) и наконец электрические (Дебай)⁴¹ и магнитные методы. Все это позволяет установить ряд важных молекулярных свойств. Определяются межатомные расстояния в молекуле, межмолекулярные расстояния в кристалле, расположение атомов в пространстве, свободное вращение, моменты инерции молекул, частоты колебаний, углы валентности, степень электросимметрии, дипольные моменты, анизотропия, поляризуемость, деполяризация, энергия связи, ионизационные и резонансные потенциалы и другие специфические свойства молекул. В особенности большую роль сыграло применение рентгеновского метода. Если прежняя структурная химия относилась к изолированной молекуле, то благодаря рентгену создается структурная химия твердого тела; достигает больших успехов кристаллохимия (Гольдшмидт)⁴². Эти обширные исследования позволяют, с одной стороны, найти ряд общих свойств аддитивного характера и, с другой, выявить специфику данной системы, ее индивидуальность и отличие от других. Намечается подход и к таким более сложным системам, как полимерные молекулы, волокно, реальный кристалл, целлюлоза и т. д. Современные методы позволяют по-новому подойти к вопросам межмолекулярных сил, к ассоциации и химизму в растворах. Совершенно новые возможности открываются благодаря применению Ф. х. в исследованиях изотопов, в особенности изотопа, водорода. Наше время можно рассматривать как начало новой большой эпохи в Ф. х. Появляется новый термин (Эйкен⁴³) — химическая физика, — обозначающий новый этап по пути слияния физики и химии.

Наряду со строением материи в течение третьего периода усиленно развиваются и другие отделы Ф. х. Это прежде всего относится к химич. кинетике (Боденштейн, Гиншелвуд)⁴⁴. Формальные уравнения кинетики и классификация реакций по порядку, характерные для второго периода, теперь в третьем периоде уступают место новым проблемам. Во главу угла ставится вопрос о механизме химич. реакции. Кинетика развивается на базе статистической механики, причем используются по мере возможности данные по строению молекул. В уравнения кинетики входят число столкновений, вероятность активации при ударе, вероятность накопления энергии в одной или нескольких связях. Квантовая механика позволяет в простейших, правда, случаях приближенно рассчитать энергию активации и понять ее природу (Поляни⁴⁵). Оказывается, что в случае реакций, в к-рых конечные продукты несут большую энергию, последняя может быть использована для новых актов активации. Это создает возможность цепного продолжения процесса. Разрабатывается цепная теория, которая охватывает большой круг реакций (Нернст, Боденштейн, Семенов)⁴⁶. К комплексу вопросов

⁴¹ In the second part of the paragraph, names of physicists related to experimental studies of matter at atomic/molecular level are mentioned: von Laue, Bragg (1912), Raman, Mandelstam, Debye.

⁴² Victor Moritz Goldschmidt (1888-1947), crystal chemistry.

⁴³ Arnold Eucken (1884-1950), the term "chemical physics".

⁴⁴ Max Ernst August Bodenstein (1871-1942) and Cyril Norman Hinshelwood (1897-1967), chemical kinetics.

⁴⁵ Michael Polanyi (1891-1976), calculation of activation energy.

⁴⁶ In respect to chain reactions, Nernst, Bodenstein, and Nikolay N. Semenov (1896-1986) are mentioned.

кинетики относятся такие, как вероятность передачи энергии при соударении, значение стерического фактора и т. д. Применение вакуумной техники для изучения газовых реакций значительно расширяет интервал концентрационных условий. Наряду с этим увеличивается и температурный интервал исследуемых реакций.

Параллельно химической кинетике развивается и **учение о катализе (Лангмюр, Тейлор, Митташ)⁴⁷**. В случае гетерогенных реакций, где процессы локализованы на поверхности, некоторые успехи достигнуты в связи с развитием исследования поверхностных явлений, особенно адсорбции. Работы по адсорбционным равновесиям, по теплотам адсорбции, по так наз. активированной адсорбции послужили толчком к углублению теории катализа. Разрабатывается вопрос о снижении энергии активации, делаются попытки выявления промежуточных веществ и поверхностных соединений, изучается структура поверхности— все это позволяет сдвинуть учение о катализе с мертвой точки. Однако в этой области успехи теории все же пока еще не велики. Разработана теория ионного катализа в растворах и кислотный и щелочной катализ. В новую фазу вступили исследования по фотохимической кинетике. Предыдущий период дал лишь общие законы поглощения света при химич. реакциях, в нашу же эпоху фотохимический закон Эйнштейна, по которому первичный акт заключается в поглощении одного кванта света, определит новое направление работ фотохимии. Измеряется квантовый выход, выявляется характер цепного механизма фотохимических реакций.

Методы квантовой статистики внесли новую струю и в термодинамику. Стало возможным вычислять абсолютные значения термодинамических функций, напр. энтропии. **Эйнштейн (1905) создает квантовую теорию теплоемкости, к-рую впоследствии усовершенствовал Дебай⁴⁸**. Одновременно появляется ряд экспериментальных исследований теплоемкостей в широком интервале температур. Статистическая механика дает возможность **вычислить химич. константы (Сакур, Эренфест)⁴⁹**, вместе с тем спектроскопия дает моменты инерции и частоты колебаний; т. о. делается возможным предвычисление термических данных, фигурирующих в термодинамических уравнениях. Накопление материала позволяет табулировать термодинамические функции, появляются таблицы сродства, чем значительно упрощаются и облегчаются термохимические расчеты. Экспериментальные и теоретические работы **американской школы (Г. Льюис⁵⁰) приводят к уточнению численного материала химич. термодинамики и введению нового важного понятия активности.**—Применение статистики к ионным растворам привело к **новой теории (Бьеррум, Дебай, Гюккель)⁵¹ сильных электролитов**. В связи с этим могли быть вычислены активности ионных растворов, выяснен механизм электропроводности, причем теория позволила предсказать новые эффекты, подтвержденные опытом. Таким образом и **теория электролитической диссоциации подвинулась вперед по сравнению с эпохой Аррениуса.** |

Одной из характерных особенностей третьего периода нужно считать широкое развитие работ в области поверхностных явлений. Эта проблема в более ранние периоды интересовала скорее чистых физиков. Однако развитие молекулярной физики, которое позволило увязать изучение поверхностных явлений с вопросами строения вещества, с одной стороны, значение теории

⁴⁷ Irving Langmuir (1881-1957), Hugh Stott Taylor (1890-1974), and Paul Alwin Mittasch (1869-1953), development of catalysis.

⁴⁸ Einstein (1905) and Debye are mentioned in respect to the theory of heat capacity.

⁴⁹ Otto Sackur (1880-1914) and Paul Ehrenfest (1880-1933), calculation of chemical constants based on statistical mechanics.

⁵⁰ Gilbert Newton Lewis (1875-1946), notion of activity.

⁵¹ Niels Janniksen Bjerrum (1879-1958), Peter Joseph William Debye (1884-1966), and Erich Hückel (1896-1980), theories of solutions of strong electrolytes. Arrhenius is mentioned at the end of the paragraph in the context of the pronounced progress in understanding electrolytic dissociation in frames of these theories.

поверхностных явлений для понимания процессов гетерогенного катализа, с другой стороны, и наконец рост ряда отраслей промышленности, в к-рых поверхностные процессы играют большую роль, — все это сделало изучение поверхностных явлений одной из актуальных проблем современной Ф. х. На развитие этой области особенно большое влияние имели **работы америк. ученого И. Лангмюра⁵²**. В этом периоде создается ряд новых методов исследования поверхностного слоя, разрабатывается своеобразная Ф. х. двухмерного состояния, теория смачивания и т. д.

Применение теории поверхностных явлений, современной теории растворов и новых физич. методов изучения строения вещества позволили в течение третьего периода подвести научный фундамент под коллоидную химию. Из качественной полуописательной науки коллоидная химия превращается **в Ф. х. дисперсных систем (Бредиг, Доннан, Дюкло, Фрейндлих, Кройт, Вольфганг Оствальд, Смолуховский, Зигмонди, Паули, Сведберг и др.)⁵³**. Изучение лиофобных коллоидов тесно связывается с развитием электростатической теории растворов; изучение лиофильных коллоидов сливается в одно целое с химией высокомолекулярных соединений и в особенности в случае соединений, построенных по принципу длинных цепей, коллоидная химия достигает блестящих результатов. Вырабатываются точные методы исследования коллоидных систем. В теории устойчивости, коагуляции, связи коллоидной частицы со средой, набухании, вязкости и др. механических свойствах коллоидов коллоидная химия делает большой шаг вперед. Рассматриваемый период характеризуется не только применением новых теорий и современных физич. методов. Классическая Ф. х. не замирает, и наряду с новым направлением продолжают работы, по стилю и духу родственные второму периоду, но при этом играет большую роль совершенствование техники эксперимента и появление новых прецизионных методов. Ряд констант измеряется с большей точностью, удается обнаружить тонкие, ускользавшие прежде детали и расширить круг опыта.

Третий период характеризуется глубоким взаимным проникновением интересов химич. теории и химич. промышленности. Грандиозный рост применения каталитических методов в химич. пром-сти (синтез и контактное окисление аммиака, каталитическое гидрирование жиров, синтетический каучук, ожижение твердого топлива, синтетический метанол) все более заостряет внимание физико-химиков на проблемах катализа и кинетики. Хотя до сих пор Ф. х. и не удалось дать исчерпывающей теории катализа, все же без глубокого теоретического исследования такое далеко идущее развитие промышленных методов не было бы возможно. Такого же рода параллельный рост и непрерывное взаимодействие теории и практики наблюдаются и в области поверхностных явлений. Развитие теории адсорбции тесно связано с применением угля и силикагеля в качестве поглотителей и с проблемой вакуумной техники, изучение структуры поверхностного слоя с техническими применениями фотоэффекта, термоэлектронной эмиссии ит. д., с одной стороны, и с широким использованием флотационного процесса — с другой. Развитие коллоидной химии впервые дало возможность научно обосновать целый ряд отраслей химич. технологии (керамическая пром-сть, кожевенная, мыловаренная, искусственное волокно, фото-кинопромышленность, лаки, клей, пластмассы и т. д.). Большое значение приобрело применение новых методов Ф. х. к исследованию технич. материалов (рентгеновский анализ, оптические методы, электронография и др.). Если развитие Ф. х. в наст. время имеет

⁵² Irving Langmuir (1881-1957), development of the studies of interfacial phenomena (incl. catalysis).

⁵³ A list of people who contributed to physical chemistry of dispersed/colloid systems: Georg Bredig (1868-1944), Frederick George Donnan (1870-1966), Émile Duclaux (1840–1904), Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941), Hugo Rudolph Krzyt (1882-1959), Carl Wilhelm Wolfgang Ostwald (1883-1943), Marian Smoluchowski (1872-1917), Richard Adolf Zsigmondy (1865-1929), Wolfgang Joseph Pauli <Pascheles> (1869 - 1955), Theodor Svedberg (1884-1971).

большое значение для промышленности, то, с другой стороны, только благодаря вспомогательным средствам, которые дала техника, стало возможным поднять Ф. х. на ее современный уровень. Особенное значение имело применение техники высокого вакуума, использование тех преимуществ, которые открылись благодаря современной электропромышленности и радиотехнике.

Еще одной характерной чертой Ф. х. третьего периода является тесная связь, которая устанавливается между ней и биологией. В последнюю широко внедряются физико-химические методы исследования, как напр. определение концентрации ионов водорода; создается физико-химическая биология как самостоятельная дисциплина. С другой стороны, внимание физико-химиков сосредоточивается на ряде объектов, в особенности в области коллоидной химии и катализа (ферменты), представляющих особый биологический интерес.

Общие законы Ф. х. еще не позволяют исчерпывающе разрешить вопросы, связанные с единичными частными случаями. Характерная особенность современного состояния квантовой химии состоит в том, что химическая проблема может быть сформулирована для любого сложного случая, но количественное решение натывается на непреодолимые пока математические трудности. Отсюда видно значение приближенных методов расчета. В дальнейшем Ф. х. должна подходить во всеоружии физич. методов теории и эксперимента к системам возрастающей сложности. Это—путь, ведущий к новой теории, которая сочетает общие закономерности со спецификой каждой системы, путь, который дает возможность управлять химич. процессом и предсказать его течение, находить вещества, обладающие заранее заданными свойствами.

Содержание предмета и распределение материала. Вследствие неопределенности границ некоторые отделы Ф. х. целиком перекрываются физикой. Наряду с этим обычно в руководства по Ф. х. входят и общие законы химии. В наст. время материал распределяется примерно след. образом (подробно в соответствующих статьях Б.С.Э.): 1) Учение об агрегатных состояниях. Газы. элементы статистической механики. Свойства жидкостей, твердое тело, структура кристаллических решеток. 2) Химическая термодинамика. Максимальная работа и равновесие. Термодинамические потенциалы, правило фаз, равновесия в газах и растворах, гетерогенные равновесия. Теория активностей. Теорема Нернста. 3) Учение о растворенном состоянии. Термодинамика растворов. Электролиты, движение ионов в электрическом поле. Теория электролитической диссоциации. 4) Химическая кинетика. Механизм реакции, энергия активации, цепная теория, гетерогенный и гомогенный катализ. Фотохимическая кинетика. 5) Поверхностные явления. Теория адсорбции. Свойства поверхностного слоя твердых тел и жидкостей. Мономолекулярные пленки. 6) Электродные потенциалы. Электрохимическая кинетика. Электрокинетические явления. 7) Коллоидная химия. Свойства дисперсных систем. Лиофобные и лиофильные коллоиды. Гели. Пены. Эмульсии. Дымы и туманы. 8) Строение материи. Атомное ядро. Строение атома, спектры, элементы квантовой механики. Периодическая система, атомные свойства. Строение молекул, теория химической связи, гетерополярная, гомеополярная и промежуточные виды связи. Спектры молекул, физические методы изучения молекул. Межмолекулярные силы, электростатическая теория Ван-дер-Ваальсовых сил, дисперсионные силы, силы в кристаллической решетке.

Современная Ф. х. Физико-химические исследования сосредоточены в настоящее время по преимуществу в Германии, Англии, США и СССР. До недавнего времени Германия безусловно стояла на первом месте, но разгром возглавлявшегося Габером ин-та физической химии в Дармштадте, этот крупнейший мировой центр Ф. х., после прихода к власти нацистских социалистов и свертывание научно-исследовательской работы в промышленных лабораториях в период кризиса сильно повлияли на состояние Ф. х. в Германии, и сейчас первое место по объему физико-химических работ принадлежит США.

Важнейшими физ.-химическими ин-тами в Германии являются ин-т Боденштейна в Берлинском ун-те, ин-т Фольмера в Высшей технической школе в Берлине, химический ин-т им. Вильгельми в Далеме (Гесс, Ган), институты Фаянса, Эйкена и Бонгефера в ун-тах в Мюнхене, Гёттингене и Франкфурте и др. В Германии издаются физ.-химические журн.: «Zeitschrift für physicalische Chemie» с сериями А и В, посвященными соответственно классической Ф.х. и строению вещества, «Zeitschrift für Elektrochemie...» и «Kolloidzeitschrift», журн. «Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie», также по преимуществу посвящен Ф. х. Существует специальное физ.-химическое общество «Deutsche Bunsengesellschaft», которое созывает ежегодно съезды по различным вопросам Ф. х.—Важнейшими физ.-химическими центрами в Англии являются лаборатории ун-тов в Лондоне (Доннан, Фрейндлих), Манчестере (Поляни), Кембридже (Райдиль, Лоури) и Оксфорде (Гиншелвуд). Общество «The Faraday Society» созывает периодически физикохимические съезды и издает физ.-химический журнал «Transactions of the Faraday Society»; значительная часть англ. физ.-химических работ печатается в «Proceedings of the Royal Society», серия А. Физ.-химические проблемы в США разрабатываются в очень большом числе университетских лабораторий, укажем для примера ун-ты в Принстоне (Тейлор), Беркли (Льюис) и Чикаго (Хархлис). Прекрасно оборудованные физ.-химические лаборатории имеются и в промышленности, как напр. лаборатория Лангмюра в General Electric Company в гор. Скенектеди. Американские физ.-химические работы печатаются в двух спец. журн.—«Journal of Physical Chemistry» и «Chemical Physics»— и в общем химич. журн. «Journal of the American Chemical Society». В других странах нужно еще отметить физ.-химич. лаборатории и ин-ты в Париже (Перрен), Вене (Марк), Копенгагене (Бьеррум, Бренстед), Утрехте (Кройт, Коген) и др. «Journal de chimie physique» объединяет физ.-химич. работы Франции и др. стран, говорящих на франц. яз.

Ф. х. в СССР. Ф. х. в СССР получила широкое развитие. В особенности много ведется работ в области поверхностных явлений, коллоидной химии, электрохимии, химической кинетики и изучения сложных равновесий. Отдел строения вещества менее представлен. Имеется ряд специальных физ.-химических институтов, созданных Советской властью. Укажем: Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова в Москве (А. Н. Бах, И. А. Казарновский, А. И. Рабинович, Я. К. Сыркин, А. Н. Фрумкин), где ведутся работы по поверхностным явлениям, коллоидам, электрохимии, отчасти по кинетике, строению вещества и фотохимии; институт химической физики в Ленинграде (Н.Н. Семенов, В. Н. Кондратьев, С. З. Рогинский), занимающийся преимущественно вопросами кинетики и строения вещества; институт физ.-химического анализа Академии наук (Н. С. Курнаков, Н. И. Степанов)—проблемы равновесия и диаграммы состав-свойства в многокомпонентных системах; коллоидно-электрохимический ин-т Академии наук (В. А. Кистяковский, П. А. Ребиндер)—теория коррозии, Ф. х. дисперсных систем; институт физических и химических исследований в Ленинграде (Д. А. Талмуд) — поверхностные явления; институт Ф. х. в Днепропетровске (Л. В. Писаржевский, А. И. Бродский)—растворы, теория катализа; институт коллоидной химии в Воронеже (А. В. Думанский), лаборатория В. А. Плотникова⁵⁴ в Всеукраинской академии наук—неводные растворы. В ряде других институтов имеются большие отделы и лаборатории, посвященные Ф. х., напр. в оптическом ин-те (И. В. Гребенщиков, А. В. Теренин) и в институте высоких давлений (А. В. Фрост) в Ленинграде, в институте прикладной минералогии в Москве (А. Капустинский). Физико-химические проблемы разрабатываются в большом масштабе и в институтах и лабораториях вузов и втузов— в Моск.

⁵⁴ Misprint is corrected: Plotnikov's initials were indicated as I.V. instead of V.A. There were at least two namesakes never dealing with non-aqueous solutions: Ivan Stepanovich Plotnikov (1878—1955), physico-chemist with specialization in photochemistry, who left for Europe after 1917, and mostly worked in Zagreb; and Ivan Vasilievich Plotnikov (1902-1995), purely applied chemist who worked in Vyatka (Kirov). There are no doubts that Vladimir Aleksandrovich Plotnikov from Kiev is mentioned.

ун-те (А. В. Раковский, Н. И. Кобозев, А. А. Баландин), в Менделеевском ин-те в Москве (Н. П. Песков), в Военно-химической академии (Н. А. Изгарышев, С. А. Вознесенский), в Ленинградском ун-те (И. В. Жуков), в Ленинградском хим.-технологическом ин-те и т. д.

В СССР издаются в наст. время два физ.химических журнала: «Журнал физической химии» на русском и «Acta physicochimica» на иностранных языках. Начиная с 1927, ежегодно созываются одна или две конференции по отдельным проблемам.

Лит.: Ладенбург А., *Лекции по истории развития химии от Лавуазье до нашего времени (с присоединением «Очерка истории химии в России» П. И. Вальдена)*, Одесса, 1917; Меншуткин Б. Н., М. В. Ломоносов, М., 1925; Чугаев Л. А., *Дмитрий Иванович Менделеев*, Л., 1924; Оствальд В., *Великие люди*, СПб, 1910; Вальден П. И., *Теории растворов в их исторической последовательности*, П., 1921; Аррениус С., *Теории химии*, СПб, 1907; Митташ и Тейс, *От Дэви и Деберейнера до Дикона*, Харьков, 1934; Cohen E., Jacobus Henricus Van't Hoff., Lpz, 1912; Блох М., *Жизнь и творчество Вант-Гоффа*, П., 1923.—Руководства: Nernst W., *Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik*, 11—15 Aufl., Stuttgart, 1926; Jellinek K., *Lehrbuch der physikalischen chemie*, Bd I-IV, Stuttgart, 1930—33; A treatise of physical chemistry, ed. by H.S. Taylor, 2 vls, 2 ed., L., 1931; *Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik*, hrsg. v. A. Eucken u. K. Wolf, Lpz. [ряд монографий, начиная с 1932]; Эйкен А., *Основные начала физической химии*, вып. 1, М.—Л., 1929 (вып. 2 и 3 см. под загл.: Эйкен А., Курс химической физики, М.—Л., 1933); Эгерт Д. и Гок Л., *Учебник физической химии*, 3 издание, Ленинград, 1933; Глесстон С., *Успехи физической химии*, Москва—Ленинград, 1934.

Я. Сыркин и А. Фрумкин