

Анри Луи Ле Шателье

Из книги: Биографии великих химиков: Пер. с нем. / Под ред. К-Хайнига; Перевод Крицмана В. А.; Под ред. Г. В. Быкова, С. А. Погодина.- М.: Мир, 1981.- 386 с. (Авторы: Фукс Г., Хайниг К., Кертшер Г., Кирмзе Е.-М., Неухейзер А., Рёлер Г., Штер Г., Штрубе И., Велш Ф.)

В XIX столетии резко возросло число известных химических элементов и соединений, были открыты основополагающие закономерности и разработаны теории, принципиально важные для развития химии. Широкое использование физических методов для исследования химических явлений не только способствовало развитию химических знаний, но и привело к возникновению самостоятельной научной дисциплины - физической химии. Результатами этих работ явилось, в частности, установление связи между температурой кипения и строением химических соединений, познание природы электрохимических явлений, фотохимических и термохимических процессов, а также количественный анализ химических реакций.

Во второй половине XIX в. возникло примыкающее к физике новое направление исследований в химии - химическая термодинамика. Значительный импульс развитию физической химии, особенно термодинамики, исходил от химической промышленности, существенно расширившей тогда ассортимент изделий. Возросло в конце XIX в. и количество производимых промышленных химических продуктов. Показателем промышленного развития страны считался в то время объем металлургического производства. В этом смысле совпадали интересы представителей различных слоев общества: с одной стороны, стремление капиталистов к увеличению прибыли, с другой - стремление ученого глубоко исследовать различные металлургические процессы (доменный процесс, выплавка стали и т. д.) с целью получения больше металла лучшего качества без существенного увеличения затрат.



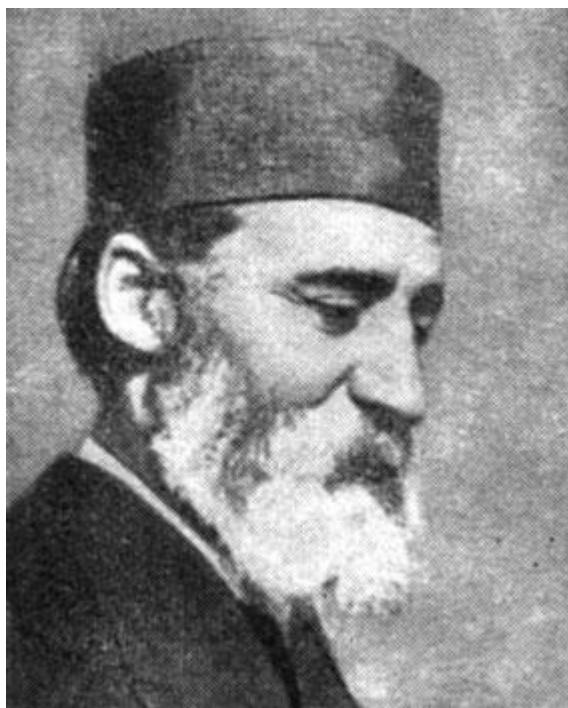
Анри Ле Шателье (1850-1936)

Учение о химическом равновесии разрабатывали на термодинамической основе Анри Ле Шателье, Горстман, Вант-Гофф, Гиббс и другие химики и физики.

Анри Луи Ле Шателье родился в Париже 8 октября 1850 г. Его отец¹, горный инженер, принимавший участие в строительстве французских железных дорог, прививал сыну с раннего возраста любовь к занятиям математикой и химией. В 1869 г. Анри Ле Шателье поступил в Политехническую школу, а окончив ее, перешел в Высшую национальную горную школу. Наряду с этим он работал в лаборатории Сент-Клер Девилля и слушал лекции в Коллеж де Франс. Ле Шателье, который одновременно изучал естествознание, технику, общественные науки, был разносторонне образованным человеком. Кроме естественнонаучных работ Ле Шателье с увлечением занимался вопросами религии и большое внимание уделял древним языкам.

По окончании образования Ле Шателье работал горным инженером в Алжире, который к тому времени уже был завоеван французскими колонизаторами. С 1877 по 1919 г. Ле Шателье был профессором Высшей горной школы, где преподавал общую и техническую химию. Он также был профессором Коллеж де Франс (с 1898 по 1907 г.) и Парижского университета (с 1907 по 1925 г.), где стал преемником *A. Муассана* на кафедре химии. В 1907 г. Парижская Академия наук избрала Ле Шателье своим действительным членом. Он также был членом многих других академий и научных обществ, в том числе почетным членом Академии наук СССР (1927 г.). Научную работу продолжал до дня смерти - 17 сентября 1936 г, (скончался в селении Миридельдез-Эшель), Всю жизнь Ле Шателье уделял большое внимание редактированию основанного им в 1904 г. ежемесячного журнала "Обозрение металлургии" (*Revue de Metallurgie*).

¹ Луи Ле Шателье (1815-1873) родился и умер в Париже. Опубликовал ряд работ по железнодорожному делу, содействовал развитию выплавки стали по мартеновскому способу. Был в дружеских отношениях с создателем учения о термической диссоциации Анри Этьенном Сент-Клер Девиллем (1818-1881) и часто водил в его лабораторию своего сына. В 1859 г. Луи Ле Шателье разработал способ получения глинозема спеканием боксита с содой. Создание этого способа иногда ошибочно приписывают Анри Ле Шателье, которому в 1859 г. шел девятый год.)



Анри Муассан (1852-1907); французский химик; конструктор электрической печи для получения карбидов, оксидов, силицидов и боридов; лауреат Нобелевской премии по химии 1906 г.

Надолго запомнились студентам превосходные лекции Ле Шателье, отличавшиеся ясностью и простотой изложения. Ле Шателье всегда был очень трудолюбив. Его работы были посвящены главным образом изучению химических явлений с точки зрения термодинамики. "Мои исследования относятся к двум областям, очень несхожим на первый взгляд: к химической механике² и к промышленной химии,- писал Ле Шателье в 1897 г.- Но на самом деле эти две области химии имеют многочисленные точки соприкосновения. Законы химической механики управляют не в меньшей степени процессами в химической промышленности, чем реакциями в исследовательской лаборатории".

Ле Шателье был одним из первых химиков, систематически проводившим фундаментальные исследования металлургических и химико-технологических процессов. Он изучал калорийность горючих материалов, проблемы металлургии и металлографии, а также свойства гидравлических вяжущих материалов и керамических изделий.

Наиболее значительные физикохимические работы Ле Шателье посвящены исследованию влияния давления и температуры на равновесие в химических реакциях. На основе работ Горстмана (который рассчитал термодинамические условия процессов диссоциации) и Дж. У. Гиббса (последний установил термодинамические законы химического равновесия) Ле Шателье сформулировал в 1884 г. принцип, названный впоследствии его именем. Этот

² Химическая механика - давно не применяемое название физической химии, в частности учения о химическом равновесии и скорости реакций.

принцип описывал влияние различных факторов на состояние равновесия химических систем³.



Фердинанд Браун (1850-1918); физик, лауреат Нобелевской премии по физике 1909 г.

В то время когда Ле Шателье проводил свои исследования, профессор, заведующий кафедрой экспериментальной физики в Тюбингенском университете Фердинанд Браун начал изучение зависимости растворимости твердых веществ от давления. На основании этих опытов Браун установил связь между растворимостью и давлением и сформулировал общее положение, опубликованное в 1887 г. в издаваемом Оствальдом Журнале физической химии. Однако это "общее качественное положение об изменении состояния", как оказалось, содержало принцип, который уже был установлен Ле Шателье. Правда, Браун и сам обратил на это внимание. "Когда я писал заметку для Журнала физической химии, - вспоминал он, - то считал это положение новым; только позже, при более тщательном ознакомлении с литературой, я увидел, что оно уже в 1884 г. было высказано господином Ле Шателье". Наглядным подтверждением выдвинутого им положения Браун считал следующее: при действии внешних факторов (например, давления) на систему, находящуюся в равновесии, ее состояние будет всегда изменяться в направлении "наименьшего сопротивления". На основании этих примеров Браун хотел распространить правило на многочисленные системы, Ле Шателье же применял сформулированное им положение только для систем, находящихся

³ В лекциях, читанных в Сорbonne в 1907-1908 учебном году, Ле Шателье формулировал этот принцип так: "Изменение любого фактора,ющего влиять на состояние химического равновесия системы веществ, вызывает в ней реакцию, стремящуюся противодействовать производимому изменению. Повышение температуры вызывает реакцию, стремящуюся понизить температуру, то есть идущую с поглощением тепла. Увеличение давления вызывает реакцию, стремящуюся вызвать уменьшение давления, то есть сопровождающуюся уменьшением объема..." (Le Chatelier H. Lecons sur le carbone, la combustion, les lois chimiques. 2-e ed. Paris, 1926, p. 357).

в "химически стабильном равновесии". Когда взгляды Брауна получили известность, они помогли расширить область применения принципа Ле Шателье, который стал называться принципом Ле Шателье - Брауна. Хотя со временем было показано, что этот принцип применим только для систем, рассмотренных Ле Шателье, все же имя Брауна сохранилось в названии этого принципа до настоящего времени⁴.

О научных достижениях Ле Шателье в некрологе Немецкого химического общества было сказано так: "Ле Шателье принадлежит, несомненно, заслуга установления одновременно с исследовавшим те же вопросы Вант-Гоффом величин работы химической реакции и ее "движущей силы"" [74, с. 124] (выражение "движущая сила" было введено со ссылкой на работы Сади Карно).

Впоследствии Ле Шателье исследовал влияние изменения температуры и давления на химические равновесия и подтвердил свой принцип многочисленными количественными исследованиями равновесий твердых солей с их насыщенными растворами, термической диссоциации карбоната кальция, а также систем, составляющих основу металлургических производств⁵.

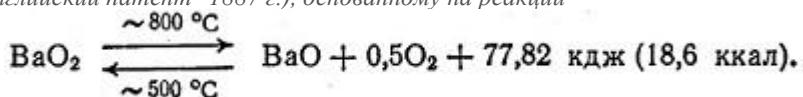
Ле Шателье доказал подробными и многочисленными исследованиями, что знание научных основ химических процессов способствует развитию техники. Например, в 1890 г. он изучил влияние температуры и давления на химическое равновесие системы из пероксида бария, оксида бария и кислорода. Тем самым французский ученый разработал физикохимические основы получения кислорода из воздуха⁶, а также производства пероксида бария, который долгое время служил исходным материалом для приготовления перекиси водорода.

Уже в 1880 г. Ле Шателье заинтересовался проблемой схватывания гидравлического цемента. Проведенные до того времени химико-аналитические исследования обжига и затвердевания цемента не позволили объяснить протекание этих сложных процессов. Ле Шателье применил только петрографические методы и использовал для своих исследований поляризационный микроскоп. На основе этих практических работ Ле Шателье

⁴ См. статью: *Ле Шателье - Брауна принцип*. БСЭ, изд. 3.- М.: 1973, т. 14, с. 392.

⁵ В России широкому применению принципа Ле Шателье к теории металлургических процессов положили начало работы профессора Петербургского Политехнического института А. А. Байкова (1870-1946) и В. Е. Грум-Гржимайло (1864-1928). Ученик Ле Шателье Байков в 1932 г. был избран действительным членом АН СССР.

⁶ В конце XIX - начале XX вв. пероксид бария служил главным образом для получения кислорода из воздуха по способу А. Брина (английский патент" 1887 г.), основанному на реакции



В соответствии с принципом Ле Шателье эта реакция идет справа налево при понижении температуры и увеличении давления и слева направо при повышении температуры и понижении давления. Поэтому, пропуская очищенный от CO_2 воздух над BaO_2 , нагретой до 400-500 $^{\circ}\text{C}$ при давлении 2 атм, получали BaO_2 . Затем, повышая температуру до 800 $^{\circ}\text{C}$ и понижая давление до атмосферного, получали O_2 и BaO , которую вновь превращали в BaO_2 . Впоследствии этот процесс был вытеснен более экономичным способом получения кислорода фракционированием жидкого воздуха.

создал теорию затвердевания цемента, иначе называемую теорией "кристаллизации". В соответствии с этими представлениями цемент схватывается потому, что соединяются кристаллы гидратов, образующихся при этом процессе⁷. В производстве строительных материалов также известна пропра Ле Шателье: цементному тесту дают затвердевать в металлическом кольце в течение 6 часов. Кольцо при этом расширяется цементной массой; увеличение объема кольца служит мерой оценки объемной прочности строительного материала.

С 1890 по 1910 г. Ле Шателье изучал металлические сплавы⁸. Он, в частности, показал, что если затвердевший сплав двух металлов состоит из механической смеси обоих компонентов, то его электропроводность является суммой электропроводности составных частей. В случае же образования твердых растворов наблюдается значительно меньшая электропроводность, чем рассчитанная по правилу смешения; иногда даже малая добавка вызывает весьма значительное падение электропроводности⁹. Ле Шателье жил в эпоху бурного развития науки. При его активном участии физическая химия и химическая технология превратились в самостоятельные, широко разработанные области науки, но он сам оказался обойденным признанием по сравнению со своими коллегами. Имя Ле Шателье зачастую стоит после имен химиков, успехи которых подготовлены и его работами¹⁰¹¹.

⁷ На основе результатов опытов Ле Шателье пришел к выводу, что главной составной частью портланд-цемента является силикат $3CaO \cdot SiO_2$; при действии воды он превращается в смесь гидратов $CaO \cdot SiO_2 \cdot 2,5H_2O$ и $Ca(OH)_2$. Свои работы Ле Шателье обобщил в монографии "Экспериментальные исследования строения гидравлических цементов" (1887 г.).

⁸ В 1886-1889 гг. Ле Шателье разработал простой и точный способ измерения высоких температур (до $1600^{\circ}C$) при помощи термоэлемента, составленного из двух проволок - одной из чистой платины, другой из сплава платины с 10% родия. Пирометр Ле Шателье впервые открыл для точных исследований область высоких температур. Так возникла новая область знания - пирометрия, позволившая проникнуть в скрытый до того времени мир металлических сплавов, изверженных горных пород, шлаков, сплавов, солей и др. Ле Шателье был одним из основоположников металлографии (ныне именуемой металловедением) - науки о составе, строении и свойствах металлических сплавов. Он разработал методику определения температур превращений в сплавах (плавления, кристаллизации, полиморфных превращений и др.), подготовки образцов исследования под микроскопом, создал микроскоп для изучения строения сплавов в отраженном свете, обратил внимание на зависимости физических свойств сплавов от их состава и строения. Пионерами металлографии в нашей стране были профессора Петербургского (Ленинградского) политехнического института Николай Семенович Курнаков (1860-1940), академик с 1913 г., и Александр Александрович Байков. Оба ученых воспитали крупные школы исследователей-металлографов.

⁹ Ле Шателье. Металлические сплавы. Записки Русского технического общества. 1902, № 2, с. 15-16.

¹⁰ Ле Шателье не был удостоен Нобелевской премии, равно как ее не получили такие великие ученые, как М. Бертило, Дж. Гиббс, С. Каннициаро, Д. И. Менделеев, Ю. Томсен. Формальной причиной было то, что, согласно уставу о Нобелевских премиях, ими награждаются только работы, выполненные или получившие признание в году присуждения премии. Первое присуждение Нобелевских премий состоялось в 1901 г., когда важнейшие работы Ле Шателье были завершены и давно получили общее признание.

¹¹ О жизни и деятельности Ле Шателье см.: *Pascal P. Notice sur la vie et les travaux de Henry Le Chatelier. Bulletin de la Societe chimique de France*, 1937, t. 4, No. 10, pp. 1557-1611; *A la memoire de Henry Le Chatelier, Revue de metallurgie* 1937, N 1. На русском языке имеются только некролог (Байков А. А. Собрание трудов. Т. I. - М.-Л.: Изд. АН СССР, 1952, с. 227-233) и краткие биографические очерки (Манолов, Т. 2, с. 184-201; Мусабеков, Черняк, с. 259-271).