

*Химические науки***КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ
ПОЛЯРИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ
СИСТЕМ**

Путинцев Н.М., Путинцев Д.Н.

*Мурманский государственный технический
университет, e-mail: 2001dnp@mail.ru*

В книге изложены основы классической теории поляризации однокомпонентных молекулярных систем, т.е. совокупности нейтральных частиц, состоящих из ядер и электронов. Электроны и ядра, как и сами молекулы, относятся к микрообъектам. Следовательно, даже при классическом подходе к рассматриваемой проблеме, нельзя обойтись без использования квантовомеханических представлений. В нашей работе – это понятие об электронной плотности, характеризующей вероятность нахождения электронов в пространстве, занимаемом молекулой.

Поляризация вещества – процесс, представляющий изменение электронной и ядерной плотностей в молекулах (деформационная поляризация) и ориентацию молекул в пространстве (ориентационная поляризация). Поляризация вещества по образному выражению Потапова (*Потапов А.А.*, 2002) – фундаментальное и общее для всех веществ явление, так как благодаря поляризуемости, изначально присущей атомам и молекулам, в природе реализуется принцип самоорганизации материи, который прослеживается в цепи последовательного усложнения структуры: ... атом → молекула → кластер → конденсированное состояние вещества.

В основе процесса образования молекул и конденсированных состояний вещества и, следовательно, процесса поляризации, лежит принцип минимизации полной энергии, согласно которому наиболее устойчивыми образованиями являются системы с наименьшей полной энергией (с максимальным значением энергии взаимодействия).

Поляризация вещества – отклик вещества на взаимодействие частиц друг с другом или с внешним электромагнитным полем. Работа поляризации молекулярных систем полностью переходит во внутреннюю энергию этих систем (*Потапов А.А.*, 2002). В результате взаимодействия молекул друг с другом из системы невзаимодействующих частиц (идеальный газ) образуются реальные системы. Разность внутренних энергий реальной и идеальнoгазовой систем по определению (*Рудаков Е.С.*, 1968) равна внутренней энергии взаимодействия. В связи с этим поляризацию вещества нельзя изучать в отрыве от межмолекулярного взаимодействия, а энергия взаимодействия должна входить в уравнение теории поляризации.

Разработка основ теории поляризации началась в 60-х гг. XIX века. Однако до настоящего времени нет ни одной теории, позволяющей рассчитывать значения характеристик поляризации вещества в зависимости от условий среды. Основной трудностью при разработке такой теории является отсутствие строгого выражения для потенциала межчастичного взаимодействия.

В настоящей книге нам удалось избежать этой трудности, так как мы связали энергию процесса поляризации с внутренней энергией взаимодействия системы, которая рассчитывается по табулированным термодинамическим данным исследуемого вещества. Это означает, что при разработке теории поляризации молекулярных систем мы использовали методы статистической термодинамики и термодинамики межмолекулярного взаимодействия (*Рудаков Е.С.*, 1968).

В первой главе монографии приводятся определения характеристик процесса поляризации изолированных молекул, непосредственно связанных с распределением электронной плотности в молекулах: постоянный дипольный момент, поляризуемость молекулы, эффективные заряды атомов в мономерных молекулах и электроотрицательность. Эти характеристики в дальнейшем используются при описании явления поляризации вещества.

Во второй главе рассматриваются характеристики процесса поляризации молекулярных систем: молярная поляризация, диэлектрическая восприимчивость, напряженность электрического поля в веществе, поляризованность и диэлектрическая проницаемость вещества. Приводятся соотношения, связывающие общую молярную поляризацию с макроскопическими (ϵ_s , V_0) характеристиками вещества и свойствами отдельных молекул ($\alpha_{\text{общ}}$, $\alpha_{\text{эл}}$, p). Рассматривается зависимость диэлектрической проницаемости от частоты внешнего электрического поля и приводятся различные виды дисперсионных уравнений.

В третьей главе монографии (§§ 1-4) дается обзор наиболее известных работ по теории поляризации полярных жидкостей – теории Онсагера, Кирквуда и Фрелиха (ОКФ) и формулы Рахмана – Стиллинджера и Онсагера – Дюппи.

В параграфах 5 и 6 представлена авторская теория поляризации полярных сред, позволяющая по известным значениям диэлектрической проницаемости вещества, внутренней энергии взаимодействия и мольного объема рассчитывать значения молярной поляризации и поляризованности вещества, напряженности локального электрического поля, дипольного момента молекулы в среде, а также значения общей поляризуемости молекулы и высокочастотной диэлектрической проницаемости и их составляющих.

В четвертой главе предлагается метод прогнозирования характеристик поляризации вещества, позволяющий рассчитывать значения характеристик поляризации вещества, находящегося на линии насыщения (от температуры плавления до критической температуры), метод расчета величин эффективных зарядов атомов в молекулах конденсированных сред и метод аддитивности деформационной молярной поляризации. Предложен способ определения предельной частоты для дисперсии ориентационной составляющей диэлектрической проницаемости вещества.

В пятой главе рассматривается молярная рефракция вещества. Предлагается формула, связывающая макроскопические свойства вещества (n_v^2 , V_0) с поляризуемостью молекул в среде. Показано, что данная формула по существу представляет собой функцию Ньютона–Лапласа для молярной рефракции вещества. Производен расчет значений электронной поляризуемости молекулы воды и пара на линии насыщения.

В шестой главе выполнен расчет характеристик поляризации неполярных (параводорода, метана, бензола, хлора, гелия, неона, аргона) и полярных веществ (льда lh , переохлажденной воды, воды на линии насыщения, дейтериевой воды, метанола, аммиака, гидразина, нитрометана, диоксида серы, муравьиной кислоты, ацетона и ацетальдегида, нитрилов ряда $CH_3CN(CH_2)_n$ и диэтилового эфира). Результаты расчетов согласуются с экспериментальными и справочными данными.

Надеемся, что материал книги будет полезен не только научным работникам, интересующимся проблемами теории поляризации вещества, но и преподавателям естественных дисциплин высшей и средней школы.

СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ (справочник)

Титова Г.И., Купер Р.А.

Дальневосточный государственный гуманитарный университет, Хабаровск, e-mail: indichenko@mail.ru

В данном справочном издании предлагаются физико-химические параметры и свойства некоторых (большинство) химических элементов и их соединений, как неорганических, так и органических.

Данное издание имеет ряд особенностей.

Первой особенностью является обязательная отсылка к первоисточникам, откуда была взята информация, что зачастую может помочь найти более подробные сведения о свойствах веществ, чем представленные в данном справочном издании. Список использованных источников информации приводится в конце данной книги.

Второй из особенностей является отсутствие разделения на органические и неоргани-

ческие вещества. Связано это с условностью деления и, как следствие, частым исключением из справочников веществ, деление которых на органические и неорганические затруднено (соли органических кислот, элементоорганические соединения, многие комплексы).

Третьей особенностью стали отсылки на методики синтеза для части из перечисленных в справочнике веществ. Данная книга по охвату значительно уступает справочным изданиям И.М. Лернера с соавторами (1973–1986 гг.), но в части случаев дает информацию о ссылках на методы синтеза, опубликованные в более поздних работах.

В справочнике предлагается как пользоваться справочными данными, что помогает пользователю правильно ориентироваться и использовать по назначению интересующие его данные по веществам и элементам.

Более 5000 веществ, описанных в данной книге, расположены в алфавитном порядке их русских названий. Названия даются как по номенклатуре ИЮПАК, так и тривиальные. Для облегчения поиска информация о необходимом веществе в конце справочника есть индекс брутто-формул. Порядок наименований веществ принят традиционный для подобных справочных изданий: катионная часть молекулы перечисляется первой, например, вместо «хлорид натрия» в справочнике дается «натрия хлорид». В отличие от других подобных справочников, в книге нет разделения на органические и неорганические вещества и все соединения представлены одним списком. Названия производных карбоновых кислот, кроме их солей (ангидриды, амиды, гидразиды и т.д.), идут сразу после названия кислоты (например, «уксусной кислоты амид»). Все остальные названия веществ даны без изменений, в алфавитном порядке, без учета перед названием цифр, скобок, знаков препинания, апострофов, английских или греческих букв, слов «транс-» и «цис-».

После названия вещества, в скобках, даются синонимы на русском и иностранных языках. Далее дается внешний вид и текстовая формула вещества, максимально отражающая строение вещества. Если вещество имеет сложное строение, до дается бруттоформула по системе Хилла (первыми идут углерод и водород, а далее остальные элементы в порядке латинского алфавита, см. Am. Soc. 22 (1990) pp. 478–494), при этом в бруттоформулу включается присоединенный растворитель, в том числе гидратная вода. Графические структурные формулы в данном справочном издании не приводятся для обеспечения компактности издания.

Издание предназначено и рекомендуется широкому кругу исследователей, преподавателям, студентам, которые интересуются биологией, экологией, химией и т.д.