

## FUNDAMENTAL CONCEPTS OF CHEMISTRY

P. M. ZORKY

*The essence of chemistry is revealed in its most important concepts, including interaction of atoms and chemical bond, structure, chemical substance, chemical compound, chemical reaction and phase transition. In this article the author tries to clarify the meaning of these fundamental concepts, although he believes it is impossible to give their strict definition.*

**Фундаментальная сущность химии в первую очередь раскрывается в ее важнейших понятиях, к числу которых относятся понятия взаимодействия атомов и химической связи, понятия структуры, химического вещества, химического соединения, химической реакции, фазового перехода. Сделана попытка уточнить содержание фундаментальных понятий химии, хотя их строгое определение, по мнению автора, невозможно.**

© Зоркий П.М., 1996

## О ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПОНЯТИЯХ ХИМИИ

П. М. ЗОРКИЙ

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

В современных естественных науках часто говорят о *фундаментальных законах*, хотя далеко не всегда в точности известно, что под этим подразумевается. По-видимому, обычно имеется в виду система важнейших физических соотношений, не вытекающих из каких-либо более общих утверждений и принимаемых в качестве аксиом<sup>1</sup>. В идеале хотелось бы представить всю совокупность известных естественно-научных фактов (физических, химических, биологических) как сумму следствий, строго следующих из этих законов. Однако такой подход, называемый *дедуктивным*, по сути дела проходит только в физике, и то с оговорками и за исключением многих разделов. Когда же дело доходит до описания тонких особенностей поведения различных химических веществ, до описания многообразия их свойств и реакций, что, собственно, и составляет предмет химии, особых успехов не наблюдается: даже небольшое продвижение здесь дается с великим трудом и явно не оправдывает средств.

Гораздо более продуктивным в химии оказывается движение в обратном направлении, *индуктивное* построение системы знаний: на основе химической фактологии выявляются более или менее общие *закономерности* (наиболее общие или наиболее важные из них именуются *правилами* или *законами*), затем создаются модели, позволяющие интерпретировать наблюдаемые результаты и прогнозировать новые факты; их ценность определяет прагматическими факторами. Обобщенные модели, полученные таким путем и, следовательно, имеющие эмпирический характер, составляют основу современной теоретической химии. Отметим еще раз, что эти модели, как правило, не удается вывести из фундаментальных физических теорий; в лучшем случае эмпирические модели базируются на понятиях, выработанных в рамках этих теорий, и не противоречат фундаментальным законам (хотя и это иногда не выполняется).

<sup>1</sup> Предполагается, что фундаментальные законы работают неукоснительно и не имеют отклонений или исключений (в определенной для них сфере действия). Примерами фундаментальных законов являются законы Ньютона (в рамках классической механики), первое и второе начала термодинамики, законы статистической физики (кинетическое уравнение Больцмана и каноническое распределение Гиббса), уравнение Шредингера и соотношение неопределенности Гейзенберга.

В такой ситуации дефиниции капитальных понятий химии — к их числу относятся понятия атома<sup>1</sup> и молекулы, химического вещества и химического соединения, химической реакции и фазового превращения, структуры и химического строения — не могут быть полными, точными, строгими. Затруднительным оказывается дать определение и самой химии, поскольку в этом определении неизбежно должны присутствовать понятия вещества и реакции. Главная же проблема возникает при попытке дать определение химической связи — важнейшего понятия химии, которое лежит в основе всех остальных ее базовых понятий. Чтобы сколько-нибудь полно определить химическую связь, обязательно нужно опереться на ту или иную систему модельных представлений. А таких систем имеется целый ряд, причем у каждой есть свои приверженцы. По-видимому, построить определение химической связи, которое устраивало бы всех (в том числе физиков) или хотя бы широкий круг химиков и при том было полным и точным, в настоящее время невозможно.

Впрочем, если очень постараться, путем соответствующих ограничительных оговорок, включаемых в дефиницию или сопровождающих ее, можно сформулировать довольно точные определения, но в этом случае они становятся узкими или частными и явно не передают все богатство содержания, которое несут в себе *фундаментальные* химические понятия. Ценность таких определений, если они рассматриваются как окончательные, невелика как в эвристическом плане, то есть для познания нового, для развития науки, так и в аспекте педагогики. Более того, такого рода дефиниция, особенно при догматическом подходе, может не только не помочь, но и повредить, поскольку создает превратное представление о сущности того или иного термина, используемого в химической практике. Иное дело, если ограниченное определение используется в качестве стартового пункта (с соответствующими оговорками) и затем дополняется, уточняется, развивается последующим текстом.

Несомненно, круг фактов, закономерностей, проблем, обсуждаемых в современной химии, составляет неотъемлемую часть общей картины мира. Эти факты и закономерности не сводятся к каким-либо физическим фактам и законам и не могут быть выведены как следствия последних, и в то же время изложение и обсуждение химических фактов и закономерностей неосуществимо без использования хи-

<sup>1</sup> Здесь мы имеем в виду не изолированный атом, которым занимается физика, а атом, взаимодействующий с другими атомами.

мических понятий. Последнее дает основание называть важнейшие понятия химии *фундаментальными*<sup>2</sup>.

В настоящей статье предложены ориентировочные (исходные) дефиниции химии и ее фундаментальных понятий. Модификация этих понятий применительно к конкретным целям и задачам с учетом субъективных особенностей педагога или исследователя, по мнению автора, желательна и соответствует специфике химии как науки.

## ЧТО ТАКОЕ ХИМИЯ

Определения химии, встречающиеся в многочисленных учебниках, словарях и энциклопедиях, в большинстве случаев достаточно сходны и сводятся к тому, что она есть *наука о веществах и их превращениях*. Обычно приводятся более длинные дефиниции: авторы стремятся быть обстоятельными, добавляя, например, что речь идет об “однородных веществах”, что имеются в виду “превращения их друг в друга”, что химию интересуют и “явления, сопровождающие такие превращения”. Эти добавления, совершенно правильные по существу, тем не менее представляются излишними: они делают дефиницию не более точной, а лишь более громоздкой; все равно, чтобы адекватно представить содержание химии, нужны многочисленные и многословные комментарии. Так, практически невозможно сформулировать универсальный критерий однородности веществ. На более современном языке здесь следовало бы говорить о *гомогенных фазах*<sup>3</sup>, но и *микронеоднородные среды* и *гетерогенные системы*, несомненно, представляют огромный интерес для химии. Нередко, давая определение химии, говорят, что она занимается *химическими веществами*. Однако тут возникает тавтология, и выяснение сути дела откладывается до основательного обсуждения вопроса о том, что такое химическое вещество. Тем не менее именно этот путь кажется оптимальным.

<sup>2</sup> Во избежание путаницы мы не рекомендуем использовать этот эпитет применительно к химическим закономерностям, поскольку, как уже было сказано, будучи эмпирическими, они всегда являются приближенными. С этой точки зрения не относится к числу фундаментальных законов природы и Периодический закон Д.И. Менделеева, несмотря на его неоспоримую колоссальную важность.

<sup>3</sup> Понятие *фазы* возникло в классической равновесной термодинамике и в рамках этой области физики (или физической химии) при последовательном феноменологическом подходе представляется достаточно ясным. Однако при рассмотрении *структуры* разнообразных атомно-молекулярных систем отнюдь не просто выделить среди них однофазные, в особенности в свете новейших данных, которые очень часто свидетельствуют о микронеоднородности веществ, считающихся однофазными (таких, например, как жидкий глицерин). Кроме того, очень часто приходится иметь дело с нестабильными (неравновесными) или метастабильными состояниями вещества. В итоге понятие фазы мало помогает при характеристике предмета химии. Более того, оно, в свою очередь, требует серьезного нетривиального анализа.

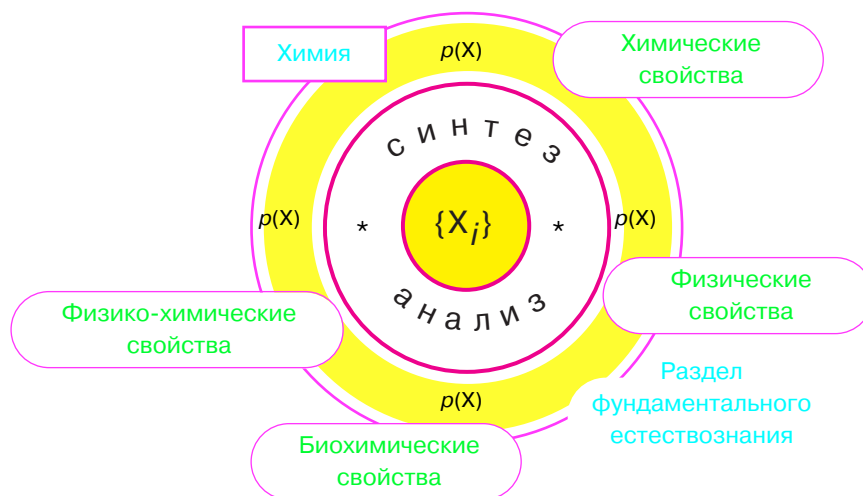


Рис. 1. Концентры фундаментальной химии.

Далее, известно, что вещество может меняться (например, при изменении температуры или давления), не превращаясь в другое вещество. В частности, при нагревании изменяются, иногда довольно существенно, геометрические характеристики молекул, и такие изменения бывают важны при обсуждении химических вопросов. Кроме того, обычно подразумевается, что химическое вещество состоит из атомов; между тем, превращение вещества может состоять в разрушении атомов, и тогда вещество не переходит в другое вещество, а попросту перестает существовать, превращаясь, например, в плазму. Наконец, явления, сопровождающие превращения веществ (скажем, выделение или поглощение тепла), в конечном счете приходится рассматривать как неотъемлемые компоненты этих превращений. Следовательно, исследование превращений, естественно, включает в себя изучение всех аспектов этих превращений и об этом можно специально не договариваться.

Таким образом, *лаконичная дефиниция*, приведенная выше, — это наилучшая стартовая позиция для обсуждения вопроса о том, что такое химия. Остается, однако, ни много ни мало, пояснить:

- что такое *химические вещества* и *вещества* в более широком смысле слова; при этом возникнет необходимость сказать и о *химических соединениях*;
- о каких *превращениях* этих веществ идет речь;
- что, собственно, делает химия с веществами и их превращениями; в каком смысле она их изучает.

Начнем с последнего, полагая, что с первыми двумя вопросами в нужный момент мы справимся. Укажем на одно примечательное обстоятельство: бывает, благодушно соглашаясь с *лаконичной дефиницией*, человек все-таки считает, что главное содержание химии — это реакции, и этим химия отличается от физики. Действительно, реакция — исполнитель-

ница одной из главных химических ролей, но не следует упускать из виду, что прежде всего химия — это наука о веществах.

Итак, отчетливо вырисовывается *первый концентр* химии (рис. 1); его содержание — изучение многообразия химических веществ, их описание и систематика. Если индивидуальное химическое вещество обозначить символом  $X$ , а множество всевозможных веществ —  $\{X_i\}$ , то обнаружение и исследование отдельных  $X$ , изучение их совокупности  $\{X_i\}$  — это и есть центральная задача химии. Сюда же относится и интерпретация множества  $\{X_i\}$ , то есть выяснение причин, по которым существуют именно наблюдаемые, а не какие-нибудь другие вещества.

Коль скоро мы интересуемся химическими веществами, первостепенный интерес представляют способы их получения (*синтез*) и идентификации (*анализ*), составляющие *второй концентр*. Еще недавно большинство химиков были заняты именно этим. Теперь синтетиков и аналитиков стало меньше, и все же несомненно: синтез и анализ и ныне составляют весомую долю химических исследований.

Главная же часть современной химии, как и химии прошлых веков, — это исследование функциональных зависимостей вида  $p = p(X)$ , где  $X$  — по-прежнему химическое вещество, а  $p$  — какое-либо свойство. Это может быть и такое “химическое” свойство, как реакционная способность, и такое “физическое” свойство, как температура плавления или электропроводность. В последнем случае химическая специфика здесь проявляется в том, что данное свойство рассматривается в зависимости от химической индивидуальности, например, в ряду родственных соединений.

Вопрос о границах между физикой и химией обсуждается довольно часто и, как правило, без толку, поскольку очевидно, что границ таких нет. Но есть,

конечно, — и это важное обстоятельство, — существенная разница в круге проблем, составляющих основное содержание физики, и проблем, относящихся к компетенции химии. Собственно, есть капитальное различие в методологии физики и химии, есть различия и в менталитете физика и химика.

Проблематика физики главным образом состоит в изучении *физических явлений*. (Разумеется, и химическую реакцию можно рассмотреть, — и часто это делается, — как физическое явление.) Вещество для физика — чаще всего только арена, на которой происходит интересующее его действие; он обратится к разным веществам, лишь если наблюдаемое явление протекает в них совершенно по-разному, если требуется создание различных моделей процесса. Химика же интересует именно вещество и, что особенно важно, ряды веществ. Что произойдет со свойством  $p$  (реакционной способностью, температурой плавления, электропроводностью и т.п.) при замене атома водорода на метил, этил, пропил и т.д. или натрия на калий, рубидий, цезий? — вот вопрос, который всегда важен для химика и обычно не возникает при физическом подходе. Не будем, однако, забывать, что нередко физики занимаются химическими исследованиями, а химики — физическими.

Переходя к более полной характеристике фундаментальных химических понятий отметим, что все они в значительной мере имеют *структурное* содержание. В современной химии структурные представления играют столь существенную роль, что не будет большим преувеличением всю химию наших дней назвать структурной. Поэтому нужно достаточно полно и точно уяснить сущность многоуровневого и многоликого понятия структуры.

## АСПЕКТЫ И УРОВНИ ОПИСАНИЯ СТРУКТУРЫ

Обычно химики говорят об атомно-молекулярной структуре, хотя в некоторых случаях не в явном виде. Если вещество моделируется непрерывным пространственным распределением электронной плотности с вкрапленными в него атомными ядрами, атомы как таковые отсутствуют и нужно предпринимать специальные усилия, чтобы их выделить. Впрочем, для многих целей это уже и необязательно. Но современная химия, первоосновой которой остается химическая атомистика Дальтона, не может обойтись без атомов и стремится их выделить даже в непрерывных распределениях электронной плотности. Ниже мы вернемся к этому вопросу, а пока условимся говорить только об атомно-молекулярных структурах, полагая, что к ним можно свести и непрерывные ядерно-электронные системы.

Структура — это всегда *модель*, всегда некоторое *приближение*. Чаще всего и подробнее всего рассматривается структура молекул (см. табл. 1) и кристаллов, но чрезвычайно важна для химии и структура других конденсированных фаз (см. табл. 2), а также прочих образований, к числу которых относятся,

например, ассоциаты, кластеры, мицеллы, пленки, мембраны и другие. Простейшая и из ныне действующих моделей структуры — это модель локализованных межатомных химических связей, которая приводит к описанию вещества с помощью конечной или бесконечной точно-штриховой *структурной формулы* или, выражаясь языком математики, с помощью графа. Эта модель применительно к органической молекуле была создана А.С. Купером, Ф.А. Кекуле, А.М. Бутлеровым. Для неорганических, в частности координационных, соединений ее использование стало возможным в результате работ А. Вернера. Таким образом, это самая старшая по возрасту и вместе с тем и поныне самая важная для химии модель структуры, которая по смыслу близка к тому, что принято называть химическим строением.

Как известно, вопрос о причинах образования, формах проявления и свойствах химических связей сам по себе составляет сложную и обширную область науки. Однако безотносительно к тому, как образуется связь и какова она, для точно-штриховой модели структуры важно лишь, какие атомы считаются связанными, а какие нет. Это делалось и делается на основе весьма различных предположений и критериев, начиная с использования эмпирических обобщений химических свойств и кончая сложнейшими современными расчетно-теоретическими и экспериментальными подходами. Естественно, известны многочисленные ситуации, когда вопрос в принципе не может быть решен однозначно. Фактически это означает, что рассматриваемая система близка к границе применимости модели и эту границу нельзя указать с полной определенностью. Существует и обширный круг объектов (системы с металлическими и другими многоцентровыми связями), для которых точно-штриховая модель заведомо неприменима. И, тем не менее, для большинства веществ вопрос о построении графа химических связей не вызывает сомнений и вполне единообразно решается и экспериментаторами и теоретиками, применяющими самые разные методы и придерживающимися весьма разных взглядов на основы химии. Наряду с точно-штриховой моделью имеются многочисленные, более или менее детализированные представления структуры различных атомно-молекулярных объектов, причем особенности модели зависят от метода, который используется для определения качественных характеристик и количественных значений параметров.

В табл. 1 представлена схема моделирования *структуры* молекулы (так мы называем конечную совокупность химически связанных атомов). В основе этой схемы лежат разные *аспекты и уровни описания*. Выделяются два аспекта описания: топологический и геометрический. В рамках первого из них в первую очередь фиксируется последовательность соединения атомов, выражаемая структурной формулой (графом). Однако в структурной химии содержание слова “топология” лишь частично совпа-

**Таблица 1.** Моделирование структуры молекулы

	Абстрактные модели	Конкретные (геометрические) модели	
		общее описание	локальные характеристики
Статические модели	Структурная формула (граф)	Конформация (дискретная модель)	Межъядерные расстояния, валентные и торсионные углы
	Электронная структура (орбитали)	Электронная плотность (континуальная модель)	Детали распределения электронной плотности
Динамические модели (колебания)	Моды нормальных молекулярных колебаний	Уравнения внутримолекулярных колебаний	Частоты связей, среднеквадратичные смещения атомов

дает с его математической трактовкой. Здесь, говоря о топологии, обычно подразумевают некие стереотипы – канонизированные наглядные образы. Но вместе с тем сюда относятся не только графы, но и конформационные типы, и типы полиэдров, которые часто в математическом смысле не являются топологически различными. Важную роль в характеристике стереотипов играет симметрия. Далее в табл. 1 имеется строка, относящаяся к электронной структуре молекулы. Топологический аспект электронной структуры может быть представлен, например, на языке орбитальной концепции химических связей (метод молекулярных орбиталей). Градиентный анализ континуального распределения электронной плотности  $\rho(r)$  (см. следующий раздел) также дает топологические характеристики, качественно описывающие особенности этой функции. Вместе с тем можно получить и количественные характеристики отдельных участков  $\rho(r)$ , в частности тех, где локализуются химические связи.

Наконец, рассматриваемая модель молекулы может быть не только статической, но и динамической, если включить в нее описание колебательного движения атомов (точнее, атомных ядер). Это описание, в свою очередь, может быть абстрактным (например, выявление типов так называемых “нормальных” колебаний и их классификация) и конкретным (периодическое изменение геометрических параметров во времени). Динамическая модель молекулы включает в себя также описание специ-

фических внутримолекулярных движений (внутреннее вращение, миграция протона и другие).

Еще одно важное обстоятельство, следующее из табл. 1, состоит в том, что описание структуры реализуется на двух уровнях: локальном и тотальном. Локальные характеристики относятся к отдельным связям, к окружению отдельных атомов, общее (тотальное) описание характеризует геометрию молекулы в целом. При более общем подходе, распространяя предложенную методику на многообразные атомно-молекулярные системы, можно выделить четыре аспекта структуры:

Топология в статике	Геометрия в статике
Топология в динамике	Геометрия в динамике

и каждый из этих аспектов можно рассмотреть на локальном уровне (L) и тотальном уровне (T). Для полноты описания часто удобно ввести еще промежуточный уровень (I), который подразумевает описание более или менее крупных частей структуры, выходящих за рамки локального уровня, но не характеризующих структуру во всей ее пространственной протяженности. Так, если рассматривается структура молекулярной конденсированной фазы (кристалла, жидкости, жидкого кристалла), то можно, например, иметь в виду информацию, представленную в табл. 2. Все характеристики, содержащиеся

**Таблица 2.** Элементы структуры конденсированной фазы

	Топология	Геометрия
L-уровень	Координация атомов, конформация молекул	Межатомные расстояния, валентные и торсионные углы
I-уровень	Наличие и строение ассоциатов (агломератов) молекул	Межмолекулярные контакты; расстояния и углы, характеризующие относительное расположение молекул в ассоциатах (агломератах)
T-уровень	Пространственная сетка межмолекулярных водородных связей или других специфических межмолекулярных контактов; структурный класс (для кристалла)	Параметры решетки (для кристалла или жидкого кристалла), количественные характеристики относительного расположения молекул

в этой таблице, вообще говоря, нужно рассматривать и в статике, и в динамике.

Обычно обсуждаемые способы моделирования и описания структуры принято относить к равновесной, или усредненной, системе. Однако в действительности излагаемый подход применим и к неравновесным системам, мгновенным структурам, метастабильным интермедиатам (с соответствующей корректировкой динамических характеристик).

## ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ

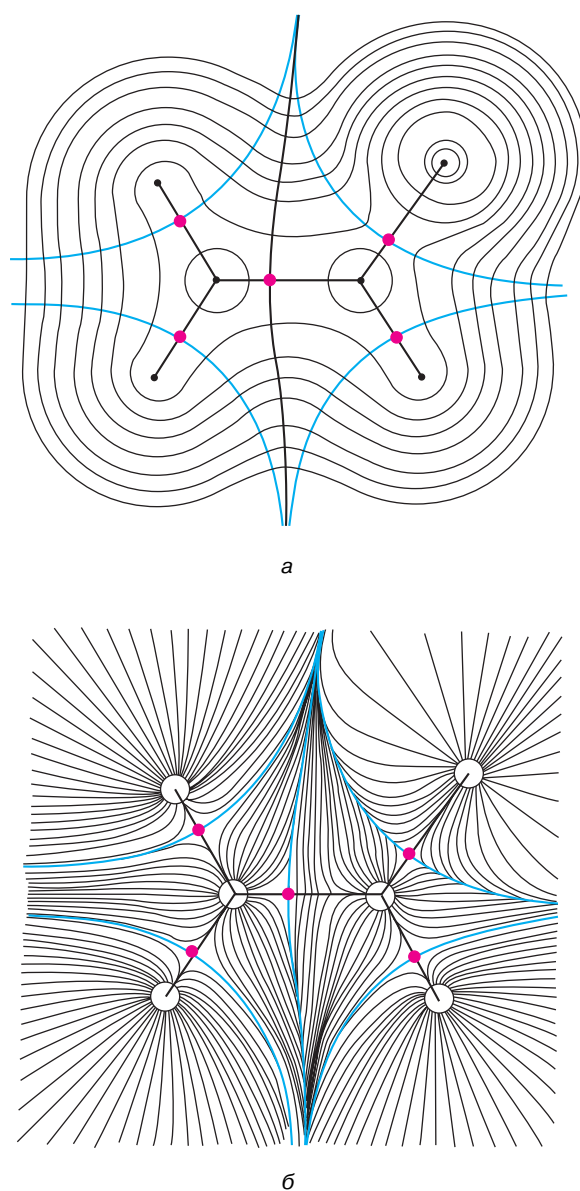
В учебниках нередко можно встретить привычную фразу: все тела состоят из атомов. Однако так ли это? Уже не говоря о плазме, природа которой совсем не соответствует такому представлению, самое обычное вещество, например вода, при нормальных условиях представляет собой, согласно общепринятым современным воззрениям, непрерывное зарядовое распределение (пространственное распределение электронной плотности ( $\rho$ )), в которое вкраплены атомные ядра. Где же тут атомы? Стоит разобратся более основательно в этом важном вопросе.

Современные расчетно-теоретические и экспериментальные методы (в первую очередь это квантовохимические расчеты *ab initio* и прецизионный рентгеноструктурный анализ) позволяют получать весьма надежную информацию о функции  $\rho(r)$  для конкретных химических объектов. В качестве примера обратимся к распределению электронной плотности в плоской молекуле фторэтилена  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ . На рис. 2, а изображено сечение функции  $\rho(r)$ , совпадающее с плоскостью молекулы. Рисунок напоминает карту гористой местности. Каждая из замкнутых изолиний соответствует определенному уровню электронной плотности. Максимумы функции  $\rho(r)$  приблизительно совпадают с положением ядер.<sup>1</sup> Важно обратить внимание и на седловые точки. Чтобы получить из такой “карты” ясные выводы о состоянии и взаимодействии атомов, чаще всего используются, во-первых, так называемая *деформационная электронная плотность*  $\delta\rho(r)$ , во-вторых, градиентный анализ по Бейдеру. Функция  $\delta\rho(r)$  определяется как разность  $\rho - \rho_0$ , где  $\rho$  – наблюдаемое распределение электронной плотности,  $\rho_0$  – электронная плотность сферически симметричных, то есть не взаимодействующих атомов, расположенных так же, как атомы в рассматриваемой системе. Таким образом,  $\delta\rho(r)$  представляет собой перераспределение электронной плотности в результате взаимодействия атомов, в первую очередь в результате образования химических связей. Функции  $\rho_0$

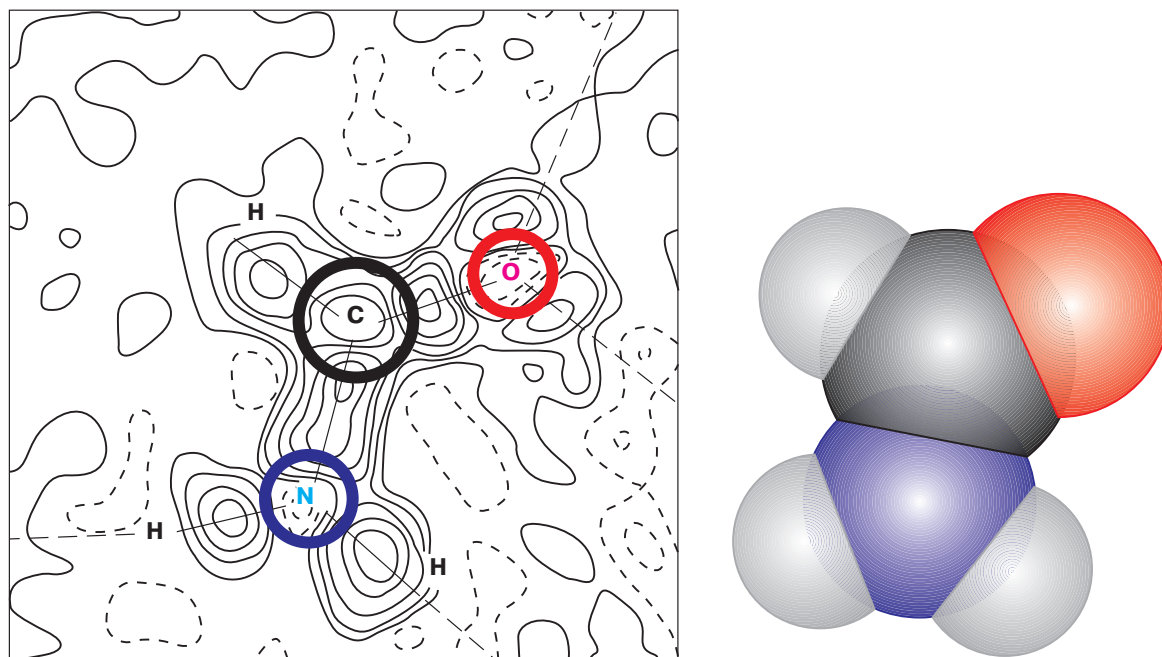
<sup>1</sup> Оценка расстояний между максимумами  $\rho(r)$  и средними во времени положениями ядер – сложный вопрос, обсуждение которого выходит за рамки нашего очерка. Применительно к химической проблематике практически всегда можно считать, что эти расстояния пренебрежимо малы.

различных элементов получают путем квантовохимического расчета изолированных атомов.

На рис. 3 в качестве примера изображено распределение  $\delta\rho$  в кристалле формамида  $\text{H}_2\text{N}-\text{CHO}$ , полученное с помощью прецизионного рентгеноструктурного анализа; показано сечение, проходящее через плоскость молекулы. Расположение букв, которые обозначают отдельные атомы, соответствует позициям ядер; в этих местах максимумы отсутствуют – это следствие вычитания  $\rho_0$ . Зато четко



**Рис. 2.** Распределение электронной плотности в молекуле фторэтилена  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ . На обоих рисунках показаны также линии связи, седловые точки (красные) и поверхности нулевого потока (синие).



**Рис. 3.** Деформационная электронная плотность в кристалле формамида  $\text{NH}_2\text{-CHO}$ ; показано сечение, проходящее через среднюю плоскость молекулы. Рядом изображена объемная модель этой молекулы.

видны максимумы на связях  $\text{H}(1)\text{-N}$ ,  $\text{H}(2)\text{-N}$ ,  $\text{N-C}$ ,  $\text{C-H}(3)$  и  $\text{C=O}$ . Эти максимумы соответствуют электронным парам, ответственным за образование ковалентных связей. Вблизи атома  $\text{O}$  видны также максимумы так называемых “неподеленных” электронных пар; они участвуют в формировании межмолекулярных водородных связей, изображенных штриховыми линиями.

Чтобы проиллюстрировать второй подход к интерпретации функции  $\rho(r)$ , вернемся к молекуле фторэтилена. Важные свойства этой функции можно выявить с помощью *градиентных траекторий*<sup>1</sup>, изображенных на рис. 2б. Если считать, что каждая из показанных траекторий начинается в одном из ядер, то можно видеть, что почти все такие линии устремляются в бесконечность, а с другой стороны, приближаются к одной из изогнутых характеристических поверхностей, которые тоже изображены и на рис. 2б и на рис. 2а; они называются *поверхностями нулевого потока*. Исключениями являются градиентные траектории, которые заканчиваются в седловых точках. Пары таких траекторий, соединяющих ядра, играют особую роль: они называются *линиями связи* и соответствуют валентным штрихам в классической структурной формуле. Таким обра-

<sup>1</sup> Напомним, что вектор градиента во всякой точке пространства указывает направление наискорейшего изменения функции. Градиентная траектория – это линия, в любой точке которой вектор градиента является касательной.

зом, удастся связать традиционные представления о химических связях в молекуле с современными данными о распределении электронной плотности. Еще один примечательный результат векторного (градиентного) анализа функции  $\rho(r)$ , разработанного канадским ученым Р. Бейдером, заключается в том, что молекула оказалась разделенной поверхностями нулевого потока на области, каждая из которых содержит одно атомное ядро; эти области, согласно концепции Бейдера, как раз и представляют собой химически взаимодействующие атомы. Не стоит смущаться тем, что атомы оказываются отнюдь не сферическими и что не со всех сторон они ограничены, – это вполне в духе современных воззрений.

Казалось бы, бейдеровский подход дает хороший выход из положения: удалось выделить атомы в молекуле, обозначен критерий химической связи в ядро-электронной системе. К сожалению, столь ясные результаты, вполне согласующиеся с классической теорией химического строения, получаются далеко не всегда: 1) гораздо более сложные ситуации возникают для некоторых неплоских молекул, 2) линии связи наблюдаются и между атомами прилегающих к друг другу молекул, 3) градиентный анализ не позволяет в полной мере выявить особенности ионной и металлической связи. Кроме того, ни карты деформационной электронной плотности, ни градиентный анализ и более сложные методики выявления локальных свойств распределения  $\rho(r)$  не позволяют сделать однозначные выводы о химической связи, в полной мере согласующиеся с

эмпирическим материалом химии. Причина этого достаточно понятна: химические связи и их свойства проявляются в полной мере лишь в процессе превращения вещества, в условиях, стимулирующих химическую реакцию или фазовый переход. Химическая связь — это, строго говоря, не особенность (или совокупность особенностей) данной статичной функции  $\rho(r)$ , а некие инвариантные черты этой функции, то есть особенности, сохраняющиеся при видоизменении  $\rho(r)$  в ходе реакции или фазового перехода, или же, наоборот, особенности, совершенно определенным образом модифицирующиеся (в частности исчезающие), если действию химических агентов подвергается та самая связь, которая эти особенности порождает.

Таким образом, полный анализ рассматриваемого круга вопросов требует многократного расчета функции  $\rho(r)$  не только для равновесных конфигураций, соответствующих начальному и конечному состояниям данной системы, но и для промежуточных неравновесных конфигураций, возникающих в ходе реакции. В настоящее время проведение таких исследований не представляется возможным. Хотя изучение топологических особенностей и количественных характеристик функций  $\rho(r)$  и  $\delta\rho(r)$ , конечно же, углубляет наше понимание строения химических веществ и их превращений, наиболее надежные ориентиры в мире химических связей по-прежнему дает всестороннее изучение химических и физических свойств, осуществляемое огромной армией экспериментаторов.

## СИСТЕМЫ БАЗИСНЫХ ИНДИВИДОВ В ХИМИИ

В каждом разделе естествознания рассматриваются системы базисных индивидов, свойственные данной области науки. При этом обычно имеется две-три важнейшие системы и несколько второстепенных систем индивидов. Так, для физики одной из важнейших рассматриваемых систем является многообразие физических явлений, для биологии — многообразие биологических видов. В химии самые главные индивиды, составляющие круг ее интересов и круг ее компетенции, — это химические соединения и химические вещества. Если определить химическую реакцию как процесс, в результате которого одно химическое соединение превращается в другое (или некоторая совокупность соединений переходит в другую совокупность), то целесообразно причислить к числу важнейших систем базисных химических индивидов многообразие химических реакций.

Как уже было сказано выше, основные понятия химии в значительной мере имеют структурное содержание. Вместе с тем, для глубокого и всестороннего анализа необходимо обратиться к их термодинамическому и квантово-химическому аспектам. Но здесь мы не ставим перед собой столь обширную задачу и в данных ниже дефинициях сделан ак-

цент на структурных представлениях, трактуемых в духе классической теории строения; при этом достаточно четкая картина получается лишь для соединений с локализованными атом-атомными взаимодействиями.

Приступая к определению химического вещества, следует начать с непростой проблемы его *однородности* (гомогенности), которая традиционно считается важным признаком химического индивида. Договоримся, что рассматривается объем, не меньший, чем  $v_0$ , с линейными размерами, из которых ни один не меньше, чем  $a_0$ , что в этом объеме вещество распределено равномерно и имеет (по всему этому объему) одинаковую структуру. Последнее означает, что при размещении шара с радиусом  $R_0$  (шар однородности) в любом месте объема  $v_0$  мы можем считать содержимое этого шара постоянным по составу ( $x$ ) и по строению ( $s$ ). Характеристики  $x$  и  $s$  определяют индивидуальность данного химического вещества  $X(x, s)$ .

Для ясности нужно сделать несколько оговорок.

1. Конкретные числовые значения величин  $v_0$ ,  $a_0$ ,  $R_0$  можно выбирать по-разному; их диктует характер рассматриваемых задач и природа рассматриваемых веществ. Так, для веществ, состоящих из “небольших” молекул, обычно подразумевается, что  $v_0 \approx 10^5 \text{ \AA}^3$ ,  $a_0 \approx 50 \text{ \AA}$ ,  $R_0 \approx 10 - 15 \text{ \AA}$ . Примерно те же величины имеются в виду, когда речь идет о немолекулярных системах, представляющих собой или содержащих в себе каркас сопряженных химических связей. Для веществ, образованных “большими” молекулами (полимеры, биополимеры) или содержащих в своей структуре крупные характеристические структурные фрагменты, критические значения  $v_0$ ,  $a_0$ ,  $R_0$  следует увеличить.

2. Обычно речь идет об “объемных” химических веществах. Однако известны и “двумерные” (или даже “одномерные”) вещества, специфика которых определяется их существованием лишь в тонких слоях (или объемах, вытянутых в одном измерении). Для таких веществ нужна соответствующая корректировка дефиниции.

3. В изложенном подходе к проблеме однородности мы пренебрегли поверхностными эффектами. Но в некоторых случаях именно они представляют особый интерес, и это снова потребует соответствующей модификации определения.

4. Описание состава и структуры вещества можно осуществить по-разному. Важно лишь выбрать какую-либо подходящую методику и последовательно ее придерживаться. Постоянство  $x$  и  $s$  (или его отсутствие) при разных положениях шара однородности должно быть установлено в рамках этой методики с той степенью точности, которую диктует поставленная задача.

5. Ясно, что среди множества разнообразных атомно-молекулярных систем будут встречаться и такие, гомогенность которых сомнительна. В этих

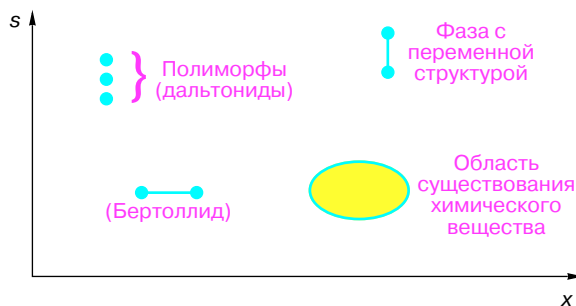


случаях становится сомнительной и природа рассматриваемого объекта. Стоит ли считать его химическим веществом? Вполне возможно, что не удастся найти ясный ответ на этот вопрос. В таких ситуациях бесполезно пытаться устанавливать более жесткие критерии: наблюдаемая неопределенность есть следствие природы анализируемой системы и изменить эту природу, меняя лишь способ описания, конечно же, невозможно.

Чтобы расширить и углубить представление о химическом веществе, обратимся к рис. 4, где представлено условное (схематическое) изображение диаграммы состав ( $x$ )—структура ( $s$ )—свойство ( $p$ ) для некоторой гипотетической совокупности атомно-молекулярных систем. Понятно, что и состав, и структура мало-мальски сложной системы не могут быть охарактеризованы одним параметром. В действительности каждая из этих двух характеристик определяется целым набором величин, и поверхность  $p(x, s)$  является многомерной. Далеко не всякое сочетание  $x$  и  $s$  представляет собой равновесную фазу<sup>1</sup>; если ограничиться анализом равновесных веществ, то окажется, что функция  $p(s, x)$  имеет некоторую область определения. Можно, однако, рассматривать и неравновесные системы, но лишь такие, скорость изменения которых невелика; тогда область определения расширится. В пределах той или иной области определения рассматриваемое свойство может меняться плавно или скачком; скачок в изменении свойства обычно сопровождается скачкообразным изменением структуры и соответствует фазовому переходу или химической реакции. Здесь не обсуждается вопрос о том, будет ли данное превращение происходить в действительности и при каких условиях: процесс может быть реализуемым или гипотетическим.

Таким образом, на диаграмме  $p(x, s)$  химическому веществу соответствует точка или область, в пределах которой нет скачкообразного изменения свойств. Узкий интервал вариаций состава вещества соответствует *дальтонидам*, широкий интервал вариации состава характерен для *бертоллидов*. Примечательна возможность существования фаз с переменной структурой. Примером фазы с переменной структурой может служить металлический сплав, степень упорядоченности которого зависит от способа получения, или органический кристалл, в ко-

<sup>1</sup> Равновесной фазой мы называем вещество, структура которого, усредненная по колебаниям, соответствует минимуму потенциальной энергии. Понятно, что эта структура может быть метастабильной (и обычно является метастабильной). В таком случае рассматриваемое вещество со временем самопроизвольно превратится в другое вещество (преодолевается энергетический барьер и возникает структура, соответствующая более низкому минимуму энергии). Однако очень часто этот процесс происходит столь медленно, что можно не принимать его во внимание.



**Рис. 4.** Диаграмма состав( $x$ )—структура( $s$ )—свойство( $p$ ). Величина, характеризующая свойство, откладывается по оси, перпендикулярной к плоскости чертежа.

тором конформация молекул постепенно меняется с изменением температуры.

Наличие нескольких равновесных или квазиравновесных, то есть медленно меняющихся, фаз соответствует полиморфизму (в широком смысле слова); к числу полиморфов могут относиться твердые полиморфные модификации, расплав или разные по структуре и свойствам расплавы (заметим, что полиморфизм жидких фаз встречается достаточно часто, хотя на него не всегда обращают внимание).

*Химическим соединением* называется атомно-молекулярная система, обладающая следующими признаками: 1) система содержит большое число атомов ограниченного числа “сортов”, 2) подразумевается постоянное, определяющее индивидуальность химического соединения распределение атомов по сортам (состав), причем каждому сорту атомов соответствует определенная *координация* (фиксирован вид координационного полиэдра и расположение в его вершинах атомов определенной природы); подразумевается также постоянство структурной формулы молекул, если система их содержит; 3) система может существовать в виде одной или нескольких воспроизводимых по составу и структуре равновесных (или квазиравновесных) фаз, то есть в виде одного или нескольких химических веществ. На диаграмме состав—структура—свойство (рис. 4) химическому соединению соответствует некоторая совокупность изолированных точек или ограниченных областей, то есть некоторая совокупность веществ, сосуществующих на одной вертикали диаграммы  $p(x, s)$ ; не обязательно в эту совокупность входят все точки и области (все вещества), присутствующие на данной вертикали — они могут быть распределены между двумя или несколькими химическими соединениями.

Это определение не следует считать ни универсальным, ни очень точным, ни окончательным. К тому же, оно требует многочисленных комментариев и дополнений; в рамках настоящей статьи дать

их в полной мере не представляется возможным. Мы ограничимся лишь самыми необходимыми ре-марками, наиболее существенными для рассматриваемого круга вопросов.

Весьма нетривиально по своему содержанию фигурирующее в первом пункте понятие *сорта* атома. Оно отнюдь не сводится к заряду атомного ядра ( $Z$ ), то есть к принадлежности атома к определенному химическому элементу. В относительно простых случаях достаточно полно (в дополнение к  $Z$ ) сорт атома характеризует описание его координации — характеристика координационного полиэдра и указание природы атомов, располагающихся в его вершинах. Для ясности приведем несколько простых примеров, иллюстрирующих сказанное выше. Две модификации  $ZnS$  — сфалерит и вюртцит — представляют собой одно химическое соединение (сульфид цинка), поскольку имеют одинаковый элементный состав и координация атомов  $Zn$  и  $S$  (тетраэдр) в обоих минералах одинакова. Вместе с тем это разные вещества, так как они имеют различную кристаллическую структуру (сфалерит относится к кубической сингонии, вюртцит — к гексагональной). Лед и жидкая вода — это также разные вещества, образованные одним и тем же химическим соединением; при этом они — дальтониды.  $Fe_xZn_{1-x}S$  со структурой сфалерита ( $0 < x < 0,2$ ) дает пример бертоллида. Сплавы состава  $Cu_3Au$ , при комнатной температуре очень долго существующие с той степенью упорядоченности, которая возникла при закалке, — это фаза с переменной структурой.

Заметим, что, согласно изложенной концепции, химическое соединение вовсе не обязательно должно содержать атомы разных элементов. Наряду со сложными соединениями, образующими сложные вещества, существуют простые соединения, образующие простые вещества. Так, алмаз и лонсдейлит (гексагональный алмаз) — это разные вещества, которые представляют собой одно и то же соединение. Вместе с тем, алмаз и графит — это не только разные вещества, но и разные соединения. Соответственно, превращение одного из них в другое является химической реакцией. Аллотропия — это существование разных простых соединений (именно соединений, а не веществ), образованных одним химическим элементом. Примерами служат  $O_2$  и  $O_3$ , алмаз и графит. Вместе с тем, ромбическая и моноклинная сера — это не аллотропные формы, а полиморфные модификации, поскольку обе состоят из молекул  $S_8$ , и превращение одной из них в другую — это фазовый переход. Таким образом, при одинаковом элементном составе различие химических соединений определяется различиями в координации атомов и в строении молекул, различие химических веществ — всей структурой вещества, включая вторую координационную сферу атомов и относительное расположение молекул.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные дефиниции и комментарии к ним на первый взгляд могут показаться достаточно очевидными. Их нетривиальность обнаруживается при попытке найти такие определения в энциклопедической и учебной литературе. В “Химическом энциклопедическом словаре” (М.: Советская энциклопедия, 1983) статьи “Химическое вещество” (или “Вещество”) и “Химическое соединение” отсутствуют; нам не удалось найти вразумительные определения этих понятий ни в других статьях этого словаря, ни в других общедоступных источниках. Очень часто для важнейших понятий химии приводятся заведомо ошибочные или неполные дефиниции. Так, в том же “Химическом энциклопедическом словаре читаем”: “молекула, наименьшая частица вещества, определяющая его свойства и способная к самостоятельному существованию”. Во-первых, в очень многих веществах нет молекул. Во-вторых, одна молекула никоим образом не может определять свойства вещества, состоящего из множества молекул. В-третьих, способность к “самостоятельному” существованию не является ни необходимым, ни достаточным признаком молекулы. Такие “дефиниции” вредят делу, поскольку отнюдь не вносят ясности, напротив — уводят читателя на ложный путь.

Изложенные выше представления и соображения надо было бы проиллюстрировать многочисленными примерами (мы же ограничились минимальным фактическим материалом). Но тогда эта статья превратилась бы в книгу. Нам кажется более полезным иной путь обогащения предлагаемой системы взглядов конкретными химическими данными. По-видимому, каждый преподаватель или исследователь, ощущающий необходимость цельного химического мировоззрения, должен по своему детализировать эту схему, насытив ее именно теми примерами, которые покажутся ему наиболее важными и подходящими. Скорее всего, при этом потребуются уточнение, развитие, видоизменение нашей концепции. Такая “настройка” аппарата химических понятий применительно к конкретным целям и задачам с учетом интуиции, индивидуального опыта и стиля преподавателя или ученого, по нашему мнению, не только вполне допустима, но и отвечает в полной мере специфике и сущности химии.

\* \* \*

Петр Маркович Зоркий, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, зав. лабораторией кристаллохимии. Область научных интересов: межмолекулярное взаимодействие, строение кристаллов, история и методология химии. Автор более 230 научных статей и 6 монографий.