

Юбилеи 2009 г.



12 января — 430 лет со дня рождения **Ян-Баптиста ван Гельмонта (Helmont)** (1579 — 30.12.1644), голландского естествоиспытателя (химия, физиология, медицина). Ввёл (1620) в химическую терминологию термин «газ», названный им по аналогии с греческим словом «хаос», которым древние эллины обозначали начало Вселенной, где ничто не имело каких-либо определённых очертаний или формы и всё было в беспорядке перемешано. Гельмонт, исследуя пары, образующиеся при сжигании древесного угля, и пузырьки, напоминающие воздух, во фруктовом соке, постоявшем некоторое время при комнатной температуре, установил, что эти пары и другого рода «воздух» не были похожи на обычные вещества, знакомые химикам. Пары не обладали какой-либо определённой формой. Если они были заключены в ёмкость, то эта ёмкость казалась пустой. Такая субстанция, лишённая очертаний или формы, была примером хаоса. Так он и решил назвать это вещество. Но его родным языком был фламандский (диалект голландского языка), поэтому он написал «хаос» в соответствии с фламандским произношением — «газ». Открытый им газ, как выяснилось впоследствии, был CO_2 , образующийся при сжигании древесного угля, брожении, при действии кислоты на известняк или поташ. Многие его суждения помогли развитию представлений о сущности химических явлений. Будучи одним из представителей иатрохимии, считал, что главную роль в организме играют химические процессы, поэтому химическим путём стремился найти средство от всех болезней. В своей *Origin of Medicine* определил пищеварение как химический процесс, идущий внутри желудка, важнейшую роль в котором играет химический реагент, названный им «*ферментом*» (от лат. *fermentum* — брожение). Полагал, что в пищеварении решающую роль играет кислота желудочного сока, и поэтому предлагал лечить щелочами болезни, вызываемые избытком кислот в желудке. В ботанике впервые провёл экспериментальные исследования процесса питания растений, которые стали основой для так называемой водной теории питания растений, рассматривавшей жизнь растений как процесс, происходящий только под влиянием материальных сил.

Подготовил *Д. И. Мычко*

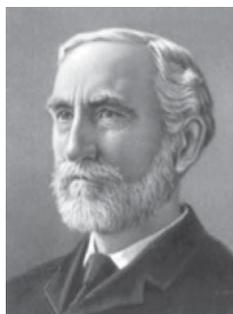


8 февраля — 175 лет со дня рождения русского химика **Дмитрия Ивановича МЕНДЕЛЕЕВА** (1834 — 2.02.1907).

Трудно назвать учёного более известного, чем Дмитрий Иванович Менделеев. В истории науки его имя прежде всего связывается с одним из величайших открытий в области естествознания — *периодическим законом химических элементов* (1869—1871). Разработанная им периодическая система стала неисчерпаемым источником новых научных идей, подлинно узловым пунктом развития научного знания, от которой получили развитие новые научные направления исследований: учение о строении атома, геохимия, космохимия, радиохимия и биохимия. Однако работы по открытию и разработке периодического закона составляют лишь небольшую часть творческого наследия учёного. Его по праву можно назвать учёным-энциклопедическим.

том. Гений Менделеева коснулся самых разных областей знаний, оставив в каждой из них основательные и оригинальные труды: химия и физика, гидродинамика и технология, разведка нефти и угля, бездымный порох и маслостроение, мука, крахмал, вазелин и винокурение, производство стекла и техника земледелия, освоение пути через Северный полюс, таможенный тариф и разоблачение спиритизма, реформа фабрично-заводской промышленности и народного просвещения. Он написал первый русский оригинальный учебник «Органическая химия» (1861) и классический учебник «Основы химии» (1869—1871), в котором изложил неорганическую химию на основе периодического закона. Разработал (1887) химическую, или «гидратную», теорию растворов (рассмотрение растворов как ассоциации растворённого вещества и растворителя). Изучал зависимость объёмов газов и жидкостей от температуры и давления и вывел (1874) общее *уравнение состояния идеального газа* (уравнение Клапейрона—Менделеева: $pV=nRT$). Открыл (1860) существование *критической температуры* (сжижение газов осуществимо только при температуре ниже критической). Гениальность Менделеева проявилась в том, что любую общественно-производственную задачу он воспринимал как научную и каждое научное исследование вплетал в решение крупнейших практических проблем. В 1876 году указал на важность изучения влияния высокой температуры на нефть, заложив основы такого важнейшего технологического процесса, как *крекинг нефти*. Увидел важнейшее значение нефти как сырья для химической промышленности. Исследуя экономику нефтяного дела, предложил наиболее целесообразные способы транспортировки нефти, её переработки, оптимальные места размещения керосиновых заводов. На основе изучения производства горючих газов из угля выдвинул идею подземной газификации угля. Был одним из первых организаторов агрономического дела в России, уделял внимание вопросам применения *химических удобрений* в сельском хозяйстве. Менделеев считал необходимым создать контролируемый «кругооборот» веществ между обществом и природой. Предложил (1890—1891) способ получения нового вида *бездымного пороха* (пироколлоидного), превосходящего по своим характеристикам пироксилиновый порох, и организовал его производство. В 1892 году Д. И. Менделеев возглавил Депо образцовых мер и весов (впоследствии — Главная палата мер и весов), став основоположником отечественной *научной метрологии*, без которой невозможна любая научная работа, так как она должна давать уверенность в правильности полученных учёным количественных результатов. В 1895 году точность взвешивания в Палате достигла рекордной величины — тысячных долей миллиграмма при весе в один килограмм. Это значило, что при взвешивании одного миллиона рублей (золотых монет) погрешность составила бы одну десятую копейки.

Подготовил Д. И. Мычко



11 февраля — 170 лет со дня рождения американского физика и математика Джозайи Уилларда ГИББСА (Gibbs) (1839 — 28.04.1903). Один из основоположников химической термодинамики и статистической механики. Многие идеи современной равновесной термодинамики берут начало из опубликованного в 1874—1878 годах трактата «О равновесии гетерогенных веществ». В нём Гиббс изложил общую теорию термодинамического равновесия. Полагая, что изменение полной внутренней энергии dU -системы должно быть пропорционально изменению количеств веществ dn_1, dn_2, \dots , Гиббс предложил следующее уравнение:

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_n dn_n,$$

в котором ввёл понятие о химическом потенциале (коэффициент μ_n). Обобщил принцип энтропии, применив второе начало термодинамики к широкому кругу процессов, и вывел фундаментальное уравнение, позволяющее определить направление реакции и условия равновесия для смесей любой сложности. В его честь названа одна из функций состояния термодинамической системы — свободная энергия Гиббса:

$$G = H - TS, \text{ или } G = \sum_i \mu_i n_i.$$

Характер изменения этой функции является термодинамическим критерием возможности самопроизвольного протекания химического процесса: при постоянной температуре и давлении самопроизвольно протекает химическая реакция, для которой $\Delta_r G = (\Delta_r H - T\Delta_r S) < 0$. Состояние, в котором $\Delta_r G = 0$, называется равновесным. По значению энергии Гиббса образования веществ можно оценить их термодинамическую устойчивость: если $\Delta_r G < 0$, то вещество при данной температуре и давлении термодинамически стабильно относительно разложения на простые вещества. С именем Гиббса связаны названия ряда важных термодинамических уравнений, например Гиббса—Гельмгольца:

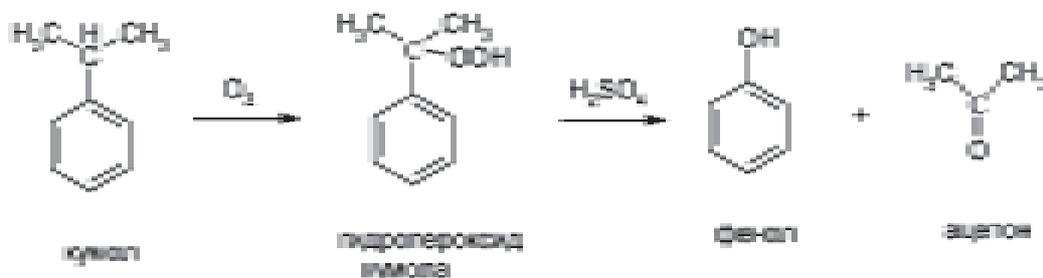
$$\left(\frac{\partial(\Delta_r G/T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta_r H}{T^2}.$$

Из этого уравнения следует, что если в ходе реакции теплота поглощается ($\Delta_r H > 0$), то повышение температуры сдвигает равновесие реакции в сторону её продуктов. Это уравнение является количественным выражением *принципа Ле-Шателье*.

Изучив (1875) условия равновесия гетерогенных систем, Гиббс сформулировал (1876) правило, согласно которому в равновесной гетерогенной системе число фаз не может превышать числа компонентов системы, увеличенного на два (правило фаз Гиббса). Предложил (1878) графическое изображение состояния трёхкомпонентной системы (треугольник Гиббса). Заложил основы термодинамики поверхностных явлений и электрохимических процессов. В трудах Гиббса проявились замечательно точная логика и тщательность в отделеке результатов. В его работах до сих пор не обнаружено ни одной ошибки, все его идеи сохранились в современной науке.

Подготовил *Д. И. Мычко*

17 февраля — 110 лет со дня рождения советского химика-органика **Рудольфа Юрьевича УДРИСА** (1899—1949). Открыл (1942) реакцию жидкофазного окисления кумола кислородом воздуха в гидропероксид и его последующего кислотного расщепления. На основе этих реакций разработал (1949, совместно с Б. Д. Кружаловым, М. С. Немцовым и П. Г. Сергеевым) технологический процесс получения фенола и ацетона из бензола через кумол (кумольный метод синтеза фенола, или метод Удриса—Сергеева), нашедший широкое применение в промышленности.



Подготовила *Н. А. Ильина*



19 февраля — 150 лет со дня рождения шведского физикохимика **Сванте Август Аррениуса** (1859 — 2.10.1927). Основные его научные работы посвящены учению о растворах и кинетике химических реакций.

В 1881 году в Физическом институте Шведской королевской академии наук (г. Стокгольм) начал исследовать прохождение электрического тока (электропроводность) через многие типы растворов, в результате чего выдвинул предположение, что молекулы некоторых веществ при растворении в жидкости диссоциируют, или распадаются, на две или более частиц, которые он назвал ионами. Эти заряженные атомы — активные составные части молекулы — образуются только в растворе и создают возможность для прохождения электрического тока через раствор. Электрический ток, пропущенный через раствор, в свою очередь направляет ионы к противоположно заряженным электродам. Существенно важным в его работе было утверждение, что разложение на ионы происходит не под влиянием тока, как думали раньше, а самопроизвольно при растворении электролита в воде. Эта гипотеза составила основу докторской диссертации Аррениуса «Химическая теория электролитов», которую в 1884 году он представил к защите в Упсальском университете. Диссертация была встречена скептически, поскольку многие сомневались в том, что в растворе могут сосуществовать противоположно заряженные частицы, и совет факультета оценил его диссертацию по четвёртому классу — слишком низко, чтобы он мог быть допущен к чтению лекций. Ничуть не обескураженный этим, Аррениус не только опубликовал полученные результаты, но и разослал копии своих тезисов целому ряду ведущих европейских учёных, включая знаменитого немецкого химика Вильгельма Оствальда, который так заинтересовался этой работой, что посетил Аррениуса в Упсале и пригласил его поработать в своей лаборатории в Рижском политехническом институте. В течение следующих пяти лет Аррениус продолжает разрабатывать свою теорию электролитической диссоциации в Риге с Оствальдом, в Вюрцбурге — с Фридрихом Кольраушем (здесь он встретился с Вальтером Нернстом), в Грацком университете — с Людвигом Больцманом. В 1887 году в статье «О диссоциации растворённых в воде веществ» Аррениус окончательно сформулировал основные положения теории электролитической диссоциации: электролиты в водных растворах под действием растворителя распадаются на противоположно заряженные ионы, число которых зависит от природы электролита и от степени разбавления раствора; в бесконечно разбавленных растворах молекулы электролитов диссоциированы полностью. С разработкой этой теории начался новый период в электрохимии.

Самое блестящее подтверждение теории Аррениуса получила в связи с теорией осмотического давления Вагт-Гоффа. В 1887 году Вант-Гофф открыл, что разбавленные растворы неэлектролитов подчиняются законам идеального газа. Для того чтобы применить эти законы к растворам электролитов, ему пришлось в уравнении, связывающем осмотическое давление (P) с концентрацией раствора (C) (аналог уравнения Клапейрона—Менделеева), ввести изотонический коэффициент (i): $P = iCRT$. Этот коэффициент для раствора KCl принимал значение, равное 2, а для раствора K_2SO_4 — 3. Но физический смысл этого коэффициента оставался неясен. В Амстердамском университете, работая с Якобом Вант-Гоффу, Аррениус показал (1888), что этот коэффициент появляется только у растворов электролитов, а значение этого коэффициента пропорционально числу ионов, на которые распадается молекула электролита. Изотонический коэффициент (i) оказался связанным со степенью диссоциации электролита (α) и числом ионов (n), на которые одна молекула электролита распадается следующим соотношением:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}.$$

Теория электролитической диссоциации объяснила массу давно известных, но совершенно непонятных химических фактов. Так, в аналитической химии давно было известно, что, например, хлориды любых металлов хорошо дают одну и ту же реакцию с нитратом серебра, независимо от природы металла. Понять это смогли лишь тогда, когда Аррениус объяснил, что реакции в растворах электролитов протекают вследствие взаимодействия между определёнными ионами. Осадок хлорида серебра выпадает всегда, когда в растворе встречаются ионы серебра хлорид-ионы.

В 1889 году учёный объяснил сущность температурной зависимости скорости реакций, выдвинув представления об активных молекулах, обладающих избыточной энергией и поэтому способных вступать в химическое взаимодействие. Ввёл понятие энергии активации и показал, что число активных молекул экспоненциально возрастает с ростом температуры. Установленную зависимость он выразил в виде уравнения, связавшем константу скорости реакции с энергией активации (E) и температурой (уравнение Аррениуса):

$$k = k_0 e^{-E/RT}.$$

Это уравнение, ставшее одним из основных в химической кинетике, отражает тот факт, что реагенты могут превращаться в продукты реакции только в том случае, если при столкновениях реагентов они имеют энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера. Все эти работы способствовали всеобщему признанию его научного авторитета. Вернувшись в Стокгольм в 1891 году, Аррениус начал читать лекции по физике в Стокгольмском университете, в 1895 году получил там должность профессора, а в 1897 году занял пост ректора университета. В 1903 году Аррениусу была присуждена Нобелевская премия по химии «как факт признания особого значения его теории электролитической диссоциации для развития химии».

Подготовил Д. И. Мычко



22 февраля — 130 лет со дня рождения датского физикохимика **Йоханнеса Николауса БРЁНСТЕДА (Brønsted)** (1879 — 17.12.1947).

Основные работы Брønстеда посвящены химической кинетике, катализу и термодинамике растворов. Изучал каталитические реакции, кинетические свойства ионов в растворах. Ввёл в науку понятие «критический комплекс» (в известном смысле ставшее предшественником «активированного комплекса»). На основании своих обширных исследований свойств растворов солей Брønстед в 1923—1929 годах сформулировал основные положения протолитической теории кислот и оснований, согласно которой:

а) кислота является донором, а основание — акцептором протона;

- б) кислоты и основания существуют только как сопряжённые пары;

- в) протон не существует в растворе в свободном виде, в воде он образует ион H_3O^+ .

Аналогичную теорию практически одновременно предложил английский химик Томас Мартин Лоури (1875—1936). В их честь протолитическая теория кислот и оснований названа теорией Брønстеда—Лоури, а кислоты, рассматриваемые с позиций этой теории, называются кислотами Брønстеда.

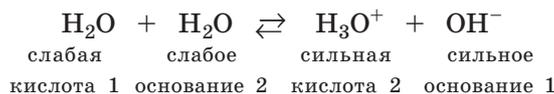
Исходной посылкой протолитической теории была точка зрения, что протон не может существовать в свободном виде в растворе и кислота не выделяет его самопроизвольно. Переносчиком протона могут быть и молекулы растворителя. При этом кислота соединяется с ними и отдаёт протон.

Весь кислотно-основной процесс может быть выражен схемой:



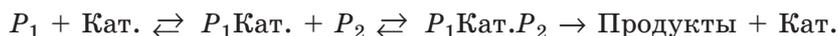
кислота основание

ладание протоном между двумя сопряжёнными кислотами и основаниями: кислотно-основные реакции идут в направлении образования более слабой кислоты и основания; более сильная кислота и основание каждой сопряжённой пары взаимодействуют, переходя в более слабую кислоту и основание. При этом устанавливается протолитическое равновесие. Из сопряжённой пары кислоты и основания слабой кислоте соответствует сильное сопряжённое основание, и, наоборот, сильной кислоте соответствует слабое сопряжённое основание. Например, вода — очень слабая кислота, так как очень плохо отдаёт протон, а сопряжённое ей основание — гидроксид-ион — сильное основание, так как легко присоединяет и сильно удерживает протон:



Брэнстед также установил количественное соотношение между силой кислот и оснований и их каталитической активностью. Развил (1929) теорию кислотно-основного катализа.

Кислотно-основной катализ — это ускорение химических реакций в присутствии кислот и оснований. При этом в большинстве случаев из реагентов и катализатора образуются реакционноспособные комплексы, которые являются ионизированной формой реагента. Образование этих комплексов и способствует превращению реагентов в продукты:



При взаимодействии катализатора с реагирующими веществами происходит переход протона от реагентов или катализатора. Активные центры твёрдых кислотных катализаторов представляют подвижные протоны H^+ (центры Брэнстеда). Соответственно, основными центрами являются акцепторы протонов. Кислотными брэнстедовскими центрами простых оксидов металлов являются поверхностные гидроксильные группы, остающиеся после частичной дегидратации поверхности при нагревании, или молекулы H_2O , координационно связанные с поверхностью. В качестве кислотно-основных катализаторов в гомогенном кислотном катализе используют протонные кислоты (H_2SO_4 , CH_3COOH) в воде и водно-органических растворителях, апротонные кислоты (BF_3 , AlCl_3) и сверхкислоты (HF , SbF_5) — в неводных растворителях. В гетерогенном кислотном катализе применяются природные глины, алюмосиликаты, фосфорная и полифосфорная кислоты, нанесённые на носитель, катиониты, в гомогенном основном катализе — оксиды щелочных металлов, амины в воде или органических растворителях, в гетерогенном основном катализе — оксиды металлов (MgO , CaO).

К процессам кислотно-основного катализа относятся каталитический крекинг, гидратация, дегидратация, изомеризации, конденсации органических веществ.

Подготовил Д. И. Мычко