

моментом $p'(t)$ в плоскости.касательная (τ) и нормальная (n) к плоскости компоненты векторов p и p' связаны соотношениями: $p'_\tau = -p_\tau$, $p'_n = p_n$.

При достаточно малой длине волны в рамках геометрической оптики метода и некоторых уточняющих его коротковолновых приближений И. м. применим для широкого класса границ и граничных условий и сводится к построению картины лучей и геометрооптич. изображения.

Лит.: Кочин Н. Е., Кибель И. А., Розе П. В., Теоретическая гидромеханика, ч. 1, 6 изд., М., 1963; Гринберг Г. А., Избранные вопросы математической теории электрических и магнитных явлений, М.—Л., 1948; Смайт В., Электростатика и электродинамика, Шер. с англ., М., 1954; Бреховский И. М., Волны в слоистых средах, 2 изд., М., 1973; Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Электродинамика сплошных сред, 2 изд., М., 1982; Пановский В., Филиппс М., Классическая электродинамика, пер. с англ., М., 1963. В. Б. Гильденбург.

ИЗОЛИРОВАННАЯ СИСТЕМА (замкнутая система) — термодинамич. система, находящаяся в состоянии адиабатич. изоляции от окружающей среды, что достигается заключением системы в адиабатич. оболочку (напр., сосуд Дьюара), к-рая исключает обмен системы тепловой и веществом с окружающей средой (тепловая и материальная изоляция). Поэтому И. с. не может поглощать или отдавать теплоту, изменение её внутр. энергии равно производимой работе. Изменение темп-ры окружающей среды не влияет на состояние И. с. Состояние И. с. можно изменить только изменением внеш. параметров, напр. объёма, что иногда рассматривают как определение И. с. Всякий процесс в И. с. наз. *адиабатическим процессом*. В отличие от *открытой системы*, в И. с. всегда устанавливается состояние термодинамич. равновесия. Д. Н. Зубарев.

ИЗОЛЮКС — линия равной освещённости, выраженной в люксах.

ИЗОМЕРИЯ МОЛЕКУЛ (от греч. *isos* — равный и *meros* — доля, часть) — существование молекул, обладающих одинаковой молекулярной массой и составом, но различающихся строением или расположением атомов в пространстве. Соответствующие молекулы наз. *изомерами*. И. м. может быть разбита на два класса: структурную и конформационную. Структурными изомерами наз. соединения, характеризующиеся разными структурными ф-лами при одинаковой брутто-формуле; конформационными (конформеры) различаются пространств. формами одной и той же молекулы.

И. м. была открыта в 1823 Ю. Либихом (J. Liebig), обнаружившим, что серебряная соль гремучей кислоты ($Ag-O=N=C$) и изонитрат серебра ($Ag-N=C=O$), имеющие брутто-формулу $AgCON$, обладают разными физ. и хим. св-вами. Термин «изомерия» предложен в 1830 И. Я. Берцелиусом (J. J. Berzelius).

Для подавляющего большинства структурных изомеров высота барьера ΔF^* , разделяющего равновесные

числу переходов в единицу времени, даётся ф-лой Эйринга:

$$k = (kT/h) \exp(-\Delta F^*/kT). \quad (1)$$

Для константы равновесия K , представляющей собой отношение равновесных концентраций A и B , справедливо выражение:

$$K = [A]/[B] = \exp[-(F_A - F_B)/kT], \quad (2)$$

где $F_A - F_B$ — разность свободных энергий состояний A и B . В выражениях (1) и (2) в свободную энергию входит энергетич. и энтропийный вклады ($F = \mathcal{E} - TS$, \mathcal{E} — энергия, S — энтропия). Т. к. $T\Delta S$ обычно мало, поверхность свободной энергии нередко заменяют потещ. поверхностью.

Из ф-лы (1) следует, что если $\Delta F^* > 100$ кДж/моль, то при обычных условиях (при темп-рах порядка комнатной) переходы редки и изомеры присутствуют в виде отдельных хим. соединений. Если же $\Delta F^* < 85$ — 100 кДж/моль, то переходы возникают часто и изомеры неразделимы. Ф-ла (2) характеризует заселённость изомеров. Из неё, в частности, вытекает, что при $F_A - F_B > 10$ кДж/моль заселённость изомера B становится меньше 0,1% (при темп-рах порядка комнатной) и этот изомер с помощью большинства физ. методов обнаружить не удаётся.

Потенц. поверхность многоатомной молекулы многомерна, однако условно её изображают, откладывая по оси абсцисс «координату реакции», как это показано на рис. 1. Максимум энергетич. кривой в многомерном случае представляет собой седловую точку. Если вычислить гессиан-матрицу $\partial^2 \mathcal{E} / \partial x_i \partial x_j$ вторых производных энергии \mathcal{E} по независимым координатам x_i , x_j , то в минимумах энергии все его собственные значения окажутся положительными, а в седловых точках все значения положительны, кроме одного. Путь реакции (путь изомеризации) имеет вид, представленный на рис. 1, только после преобразования координат, при к-ром в качестве «координаты реакции» выбирается координата, отвечающая отрицат. собств. значению гессиана. Заметим, что градиент-вектор с компонентами $\partial \mathcal{E} / \partial x_i$ равен нулю как в точках минимумов энергии, так и в седловых точках. Рассмотренное выше представление путей изомеризации (и др. хим. процессов) осуществляется с помощью *борновского приближения*, позволяющего рассматривать энергию молекулы как непрерывную ф-цию координат ядр.

Структурная изомерия. Среди структурных изомеров наиб. известны и хорошо изучены изомеры алканов $C_n H_{2n+2}$ (рис. 2). Бутан ($n=4$) имеет два изомера — нормальный бутан (I) и изобутан (II); пентан имеет уже три изомера — нормальный пентан (III), изопентан (IV) и циклопентан (V). Далее с увеличением n число изомеров начинает быстро расти и для $n=20$ оно составляет уже 366 319. Число структурных изомеров хим. соединений разл. классов можно рассчитать с

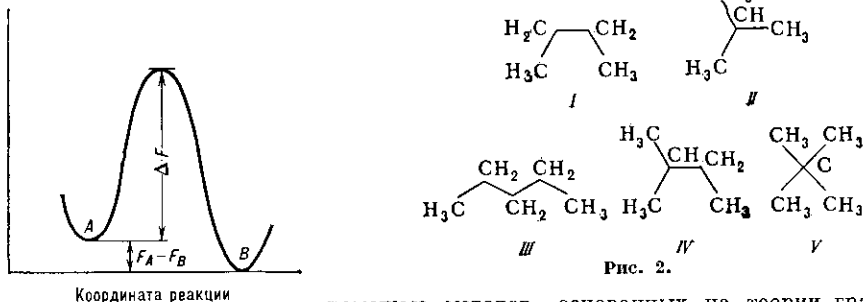


Рис. 1. Схематическое одномерное изображение участка многомерной поверхности свободной энергии изомеров A и B и перехода между ними; по оси абсцисс отложена «координата реакции» — линейная комбинация координат x_i , отвечающая движению «по дну оврага», соединяющего локальные минимумы энергии.

состояния A и B (состояния, отвечающие минимумам свободной энергии F ; рис. 1), весьма велика ($\sim 10^2 - 10^3$ кДж/моль), для конформационных изомеров она, как правило, мала ($\sim 1 - 10$ кДж/моль). Константа k скорости перехода между состояниями A и B , равная

помощью методов, основанных на теории графов, на полиномах Пойа и пр.

Структурные изомеры могут переходить друг в друга в результате реакций перегруппировки. Если при этом оба изомера присутствуют в достаточно больших кол-вах (т. е. разность $F_A - F_B$ мала), то такие изомеры