

Г.И. Новиков, профессор

ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ И ПАРООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ ЭН_x ЭЛЕМЕНТОВ II И III ПЕРИОДОВ (4–7)A ПОДГРУПП

The analysis of correlations between energetic characteristics and molar volumes of hydrogen compounds of II and III periods (IV – VII A) subgroups of Mendeleev's system elements was carried out. Strength of hydrogen bonds into gas polymers and condensed forms of NH₃, PH₃, H₂S and HCl had estimated. Both variants of the analysis result in the qualitatively similar conclusions.

Ранее [1, 2] нами было проведено обсуждение хорошо известного явления полимеризации фтористого водорода и почти не изученного – молекул воды в свете тенденции образования ими водородных связей. Однако известно, что к этим соединениям примыкают водородные соединения и других соседних по периодической системе элементов – азота и углерода, причем в плеядах CH₄, NH₃, H₂O, HF и SiH₄, PH₃, H₂S, HCl, энергия водородной связи которых нарастает от величины близкой к нулю (CH₄ и SiH₄) до десятков килоджоулей в жидкой и парообразной HF, конкурируя в последнем случае с энергией конституционных связей. Главными причинами такой последовательности являются, как известно, увеличение заряда ядер и числа неподеленных электронных пар, а также уменьшение числа конституционно связанных атомов водорода. Увеличение прочности водородных связей проявляется также в возрастающей тенденции к полимеризации, которая в наибольшей степени характерна для фтороводорода, очень малой для воды (средняя молекулярная масса водяного пара в нормальной точке кипения определена равной 18,64 [3], что, по-видимому, завышено) и как будто бы отсутствует у всех остальных. Однако хорошо известны и другие качественные показатели такой тенденции в жидком и твердом состояниях – аномалия температур кипения и плавления H₂O, NH₃ и HF, клатратные свойства льда и др.

С этих позиций интересно рассмотреть формализованный процесс сублимации кристаллических соединений этого ряда в мономерный пар $[\text{ЭН}_x]_{\text{кр}} = (\text{ЭН}_x) \Delta H_{\text{f}(n)}^0 - \Delta H_{\text{f}(\text{кр})}^0 = \Delta H_{\text{субл}}^0$, энергия которого в значительной степени характеризует разрыв водородных связей в молекулярных кристаллах (кДж/моль):

[CH ₄] (-74,9 + 84,4) = 9,5	[SiH ₄] (-61,9 + 75,0) = 13,1
[NH ₃] (-46,2 + 75,2) = 29	[PH ₃] (+9,2 + 6,5) = 15,7
[H ₂ O] (-241,8 + 291,9) = 50	[H ₂ S] (-20,1 + 41,7) = 21,6
[HF] (-268,6 + 308,6) = 40	[HCl] (-92,3 + 110,4) = 18,1,

как это следует из данных таблицы 1 [2, 3].

Из этой таблицы видно, что основной вклад в энергию водородных связей дает ориентационное взаимодействие, E_k , а индукционное и дисперсионное, не являясь валентными, оказывают лишь дополнительное сопротивление выходу молекул в газовую фазу и участвуют в формировании теплоты плавления кристаллов и фазовых превращений. Поэтому, разделив E_k на число единичных водородных связей каждого вида молекул L (6 и 7 столбцы табл. 1), получаем значения $E_{в.с}$ в кристаллических формах.

Распределение энергии водородных связей ($E_{в.с}$, кДж/моль) по видам взаимодействий в молекулярных кристаллах водородистых соединений элементов II и III периодов (*), оценка

Соединение	$\Delta H_{\text{субл.}}^0 = E_{\kappa} + E_{\text{л}} + E_{\text{д}}$	E_{κ} – ориентационная	$E_{\text{д}}$ – индукционная	$E_{\text{л}}$ – дисперсионная	L – число водород. связей	$E_{в.с} = E_{\kappa}/L$ – энергия еднич. водород. связей
CH ₄	9,5	0	(~0,5)*	9	0	0
NH ₃	29	17	3	9	~1,7	(10)*
H ₂ O	50	40	2	8	2	20
HF	40	30	2	8	1	30
SiH ₄	13,1	0	(2)*	(11)*	0	0
PH ₃	15,7	3	(2)*	(11)*	1	(3)*
H ₂ S	21,6	8,5	(2)*	(11)*	2	(4)*
HCl	18,1	5	(2)*	(11)*	1	(5)*

Рассмотрим сначала водородные связи соединений элементов II периода (CH₄ – HF).

Считается общепринятой модель линейных полимеров (HF)_n с чередованием конституционной и водородной связей, и потому для каждого фрагмента HF в полимерах принимается L = 1 и $E_{в.с} = E_{\kappa}/L = 30$ кДж/моль.

Квадрупольная молекула воды может образовывать в алмазоподобных кристаллах льда 4 водородные связи, т.е. для H₂O как фрагмента полимера L = 2, $E_{в.с} = E_{\kappa}/L = 40/2 = 20$ кДж/моль (табл. 1).

В молекулах NH₃ каждый атом азота имеет 1 неподеленную электронную пару и 3 атома водорода, поэтому можно предположить, что в этих молекулах создаются дополнительные возможности для усиления водородных связей, т.е. $2 > L \geq 1$. Если проследить последовательность значений $E_{в.с}$ в ряду CH₄ ($E_{в.с} \approx 0$), NH₃ ($E_{в.с} = ?$), H₂O ($E_{в.с} = 20$) и HF ($E_{в.с} = 30$ кДж), то ожидаемая линейность этого хода приводит к коррелятивному значению $E_{в.с}$ (NH₃) = 10 кДж, т.е. L(NH₃) можно принять равным 1,7 ($E_{\kappa}/L = 10$ кДж).

В молекулах и конденсированных формах CH₄ значение энергии ориентационного взаимодействия в первом приближении можно считать нулевым, т.е. $E_{в.с} = 0$.

С учетом изложенного нами была уточнена и дополнена графическая корреляция значений $\Delta H_{f,298}^0$ и $S_{f,298}^0$ полимерных парообразных форм CH₄, NH₃, H₂O и HF [1, 2, 4, 5], приведенных в табл. 2.

Если использовать приведенные в табл. 2 значения $\frac{\Delta H_{f,298}^0}{n}$ и $\frac{S_{298}^0}{n}$ для H₂O, то в результате расчета получится, что при температуре кипения ($t = 100^\circ\text{C}$, P = 1 атм) в насыщенном паре воды будет примерно 0,5 мм рт. ст. димерных молекул (H₄O₂), около 10^{-4} мм рт. ст. тримерных и около 10^{-7} мм рт. ст. тетрамерных молекул. Упомянутое выше [3] содержание димерных молекул (около 3,5%, т.е. 27 мм рт. ст.), по-видимому, завышено, что можно объяснить трудностями надежного определения плотности насыщенного пара воды.

Результаты уточненных и дополненных оценок значений $\Delta H_{f,298}^0/n$ (кДж/моль) и $S_{x,298}^0/n$ (Дж/моль·К) (n – степень полимеризации) и рассчитанные значения молярного объема (M/d, см³/моль)

CH ₄	$-\frac{\Delta H_{f,298}^0}{n}$	$\frac{S_{298}^0}{n}$	NH ₃	$-\frac{\Delta H_{f,298}^0}{n}$	$\frac{S_{298}^0}{n}$
CH ₄ (п)	74,9	186,2	NH ₃ (п)	46,2	192,5
$\frac{1}{2}$ (CH ₄) ₂	74,9	150	$\frac{1}{2}$ N ₂ H ₆	51,0	144
$\frac{1}{3}$ (CH ₄) ₃	74,9	134	$\frac{1}{3}$ N ₃ H ₉	52,0	127
$\frac{1}{4}$ (CH ₄) ₄	74,9	129	$\frac{1}{4}$ N ₄ H ₁₂	53,0	120
$\frac{1}{5}$ (CH ₄) ₅	76	125	$\frac{1}{5}$ N ₅ H ₁₅	57,0	102
CH ₄ (ж)	83,4	109,8	NH ₃ (ж)	69,5	95,1
CH ₄ (кр.)	84,4	99,4	NH ₃ (кр.)	75,2	66,2
t _{пл} ⁰ C	-182,5	d _{(ж)(-170⁰ C) =}	t _{пл} ⁰ C	-77,8	d _{(ж)(-78⁰ C) =}
		= 0,43($\frac{\Gamma}{\text{см}^3}$)			= 0,81($\frac{\Gamma}{\text{см}^3}$)
t _{кип} ⁰ C	-161,5	V = 37($\frac{\text{см}^3}{\text{МОЛЬ}}$)	t _{кип} ⁰ C	-33,5	V = 21($\frac{\text{см}^3}{\text{МОЛЬ}}$)
H ₂ O	$-\frac{\Delta H_{f,298}^0}{n}$	$\frac{S_{298}^0}{n}$	HF	$-\frac{\Delta H_{f,298}^0}{n}$	$\frac{S_{298}^0}{n}$
H ₂ O (п)	241,8	188,7	HF(п)	268,6	173,5
$\frac{1}{2}$ H ₄ O ₂	252,0	129	$\frac{1}{2}$ H ₂ F ₂	283,0	115
$\frac{1}{3}$ H ₆ O ₃	255,0	110	$\frac{1}{3}$ H ₃ F ₃	293,0	97
$\frac{1}{4}$ H ₈ O ₄	257,0	100	$\frac{1}{4}$ H ₄ F ₄	294,0	87
$\frac{1}{5}$ H ₁₀ O ₅	261,0	94	$\frac{1}{6}$ H ₆ F ₆	299,0	67
H ₂ O (ж)	285,8	70,0	HF(ж)	304,0	57,0
H ₂ O (кр.)	291,9	44,0	HF(кр.)	308,6	35,0
t _{пл} ⁰ C	0	d _{(ж)(0⁰ C) =}	t _{пл} ⁰ C	-83	d _{(ж)(-170⁰ C) =}
		= 1,0($\frac{\Gamma}{\text{см}^3}$)			= 0,98($\frac{\Gamma}{\text{см}^3}$)
t _{кип} ⁰ C	100	V = 18($\frac{\text{см}^3}{\text{МОЛЬ}}$)	t _{кип} ⁰ C	33,2	V = 20($\frac{\text{см}^3}{\text{МОЛЬ}}$)

В насыщенном паре NH_3 (при $-33,5^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм) и HF (при $+33^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм) парциальное давление димера – около 0,7 мм рт. ст. Однако пар HF при этом содержит около 0,97 атм гексамера и др. полимеров.

В насыщенном паре CH_4 (при $-161,5^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм) парциальное давление димера ожидается не более 0,08 мм рт. ст., что может быть связано со слабыми дисперсионными силами, поскольку $E_{\text{в.с}} = 0$.

Остановимся подробнее на графиках корреляционной взаимосвязи $\frac{\Delta H_{f,298}^0}{n} = f\left(\frac{1}{n}\right)$ (рис. 1) и $\frac{S_{298}^0}{n} = f\left(\frac{1}{n}\right)$ (рис. 3), построенных по данным табл. 2.

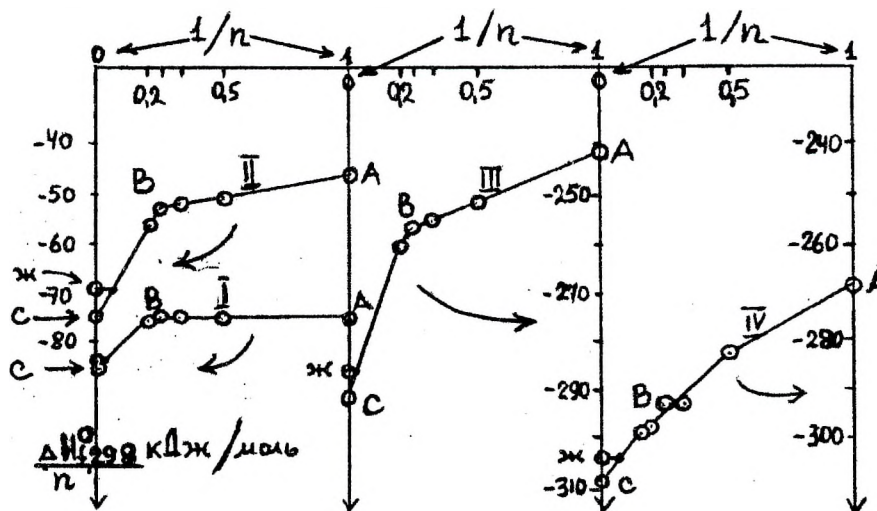


Рис. 1. Коррелятивная взаимосвязь значений $\frac{\Delta H_{f,298}^0}{n}$ мономеров (А), кристаллических (С) и жидких, а также полимерных парообразных CH_4 (I), NH_3 (II), H_2O (III) и HF (IV) со значениями $1/n$ (n – степень полимеризации) в интервале от 0 (крист.) до 1 (пар.мономер)

Из рис. 1 видно, что первоначально пологий ход корреляционных кривых на участках от $n = 1$ до $n = 5 \div 6$ соответствует линейной полимеризации, возможно, вплоть до образования замкнутых, кольцеобразных полимеров. В области, где можно ожидать более высоких степеней полимеризации, неминуем крутой "срыв" корреляционных кривых, обязательный для попадания их в точки, соответствующие кристаллическому состоянию ($\Delta H_{f,298}^0$ и S_{298}^0 кристаллов). Такой "срыв" можно объяснить тем, что циклическим полимерам энергетически выгоднее, с участием $E_{\text{д}}$ и $E_{\text{л}}$ (см. табл. 1), дальнейшая полимеризация "блоками" с образованием конденсированных пространственных структур. Графически на рис. 1 такой "срыв" представлен на парообразных полимерах $(\text{NH}_3)_5$ и $(\text{H}_2\text{O})_5$, в которых валентные углы (участки В, С) $\text{H} - \text{O} - \text{H} = 104,3^\circ$ и $\text{H} - \text{N} - \text{H} = 107,4^\circ$, т.е. близки к требуемым по условиям частичной sp^3 -гибридизации орбиталей при том, что по форме такие полимеры могут быть почти плоскими (в равностороннем пятиугольнике угол близок к 108°). Аналогичный "срыв" неизбежен и для молекул CH_4 , которые из-за практического отсутствия водородных связей не полимеризуются в газовой фазе (ΔH^0 полимеризации приняты равными нулю), но энергия $E_{\text{д}}$ и $E_{\text{л}}$ (табл. 1) обеспечивает конденсацию и кристаллизацию этого соединения. На рис. 1 упомянутый "срыв" графически реализован в виде наклонных прямых, проведенных

между точками для парообразного пентамера и кристаллического состояния (участки ВС). На том же рис. 1 через точки (ж), которым соответствуют значения $\Delta H_{f,298}^0$ жидкого состояния каждого из рассматриваемых веществ (CH_4 , NH_3 , H_2O , HF), проведены горизонтальные линии до пересечения с корреляционными кривыми на участках (ВС). Этим точкам пересечения соответствуют степени полимеризации жидкостей для H_2O $n \approx 20 \div 25$, для NH_3 и HF – $n \approx 12 \div 14$ и для CH_4 – $n \approx 50$. Последнее удивительно, т.к. известно, что CH_4 ни в паровой фазе, ни в жидкой не полимеризован.

Объяснить этот результат можно следующим образом.

Согласно используемой модели, кристаллическому состоянию формы соответствует $1/n = 0$ или $n = \infty$. Поэтому жидкому (расплавленному) состоянию должно соответствовать $n \ll \infty$. Если данное вещество в жидком состоянии полимеризовано, то принятая модель может дать значения n , имеющие реальный смысл. Например, расчет, подобный изложенному, для жидкой серы приводит к $n \approx 50$, что для нее вполне реально, а для жидкого оксида NO_2 $n \approx 5$, что также представляется правдоподобным. И аналогичных примеров можно привести много. Возвращаясь к рассматриваемой диаграмме (рис. 1) для CH_4 (I), следует, по-видимому, интерпретировать приведенный выше результат указанием не на конкретную степень полимеризации, а на множество слабых, ван-дер-ваальсовых, взаимодействий, т.е. как результат издержек модели в ее предельном варианте использования.

Для жидких NH_3 и HF (см. рис. 1, кривые II и IV, участки В, С) полученные значения $n = 12 \div 14$ не вызывают возражений, т.к. молекулы этих соединений характеризуются близким числом водородных связей, а для HF высокая полимеризация в парах и жидком состоянии хорошо известна и изучена. На сходство указывают также близкие по значениям аномалии температур плавления и кипения NH_3 и HF , которые сравнительно мало различаются между собой, но сильно отличаются от аналогичных характеристик воды.

Так, например, по температуре плавления аммиак ($-77,8^\circ\text{C}$) обладает даже большей структурной аномалией, чем HF ($t_{\text{пл}} - 83^\circ\text{C}$). Все это, хотя и косвенно, но усиливает высказанное предположение о достаточном сходстве свойств NH_3 и HF , объясняющем приблизительно одинаковую и достаточно высокую ($n \approx 10 \div 14$) степень полимеризации не только жидкого HF (при -83°C), но и жидкого NH_3 (при $-77,8^\circ\text{C}$), хотя полимеры NH_3 и менее прочны из-за существенно более слабых водородных связей (на рис. 1 точки "ж").

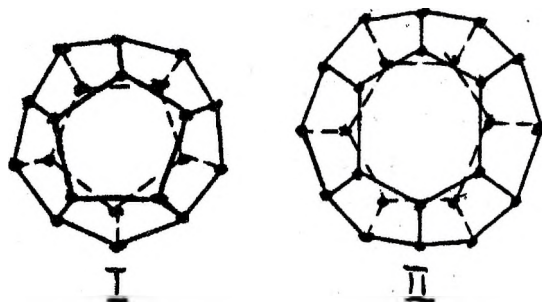


Рис. 2. Схема структурных ячеек "талой воды" по аналогии с клатратными формами "газовых гидратов": I – пентагондодокаэдр; II – пентагондодокагексагондиэдр

Обращает на себя внимание очень высокая степень полимеризации "талой воды" ($n \approx 20 \div 25$), которая может быть объяснена [6] образованием при переходе от жидкого состояния к кристаллическому полиэдрических форм полимеров-пентагондодекаэдров (I) и пентагондодекагексагондиэдров (II), схематически изображенных на рис. 2 (I, II), в каждой из вершин которых предположительно располагаются атомы кислорода молекул воды. Полиэдр (I) состоит из 12 пятиугольных граней, 30 ребер и 20 вершин ($n \approx 20$), полиэдр (II) состоит из 14 граней (12 пяти- и 2 шестиугольных), 36 ребер и 24 вершин ($n \approx 24$). Из полиэдров (I) и (II) легко получается любая композиция значений n от 20 до 24, характеризующая молекулярную структуру "талой воды".

Упомянув эти гипотетические структуры, следует вспомнить об известных молекулярных соединениях – гидратах газов, имеющих в своем большинстве состав $x \cdot 5,75 \text{ H}_2\text{O}$ [6] и характеризующихся вышеприведенной полиэдрической формой. Дробный коэффициент в этой формуле – дань стремления к упрощению (из расчета на 1 моль вещества x). Избавиться от этой дроби можно, введя коэффициент 4. В этом случае получаем $4x \cdot 23 \text{ H}_2\text{O}$, т.е. усредненную из (I) и (II) (рис. 2) форму полиэдра, внутри которого располагаются $4x$ молекул. Можно предположить, что подобное соединение может образоваться и в "талой воде" на базе "осколочных" молекул воды, т.е. $4 \text{ H}_2\text{O} \cdot 23 \text{ H}_2\text{O}$ – это, по-видимому, разумный состав полиэдра "талой воды", а стандартный лед в рамках этой модели должен характеризоваться "пустотелой" (при $P = 1$ атм) формой полиэдра с молекулярной массой $M_L = 23 \cdot 18 = 103,5$. "Талой воде" по этой модели должна соответствовать молекулярная масса $M_W = (1 + 5,75)18 = 121,5$, что отвечает предельной емкости клатратного полиэдра при стандартных условиях.

Реальной же емкости будет отвечать молекулярная масса M'_W , которую можно вычислить из соотношения

$$\frac{\rho_{\text{воды}}}{\rho_{\text{льда}}} = \frac{1}{0,94} = \frac{M'_W}{M_L} = \frac{M'_W}{103,5},$$

откуда $M'_W = \frac{103,5}{0,94} = 110,1$ (ρ – плотность).

В этом случае клатратной структуре "талой воды" будет соответствовать "степень заполнения" "осколочными" молекулами воды, равная $\frac{110,1 - 103,1}{18} = 0,37$, а это означает, что некоторая равновесная клатратная форма "талой воды" при $P = 1$ атм и $T = 273$ К, возможно, имеет состав $[0,37 \text{ H}_2\text{O}] \cdot [5,75 \text{ H}_2\text{O}]$. Из этого следует, что каждый полиэдр "талой воды" может содержать в среднем примерно 1,5 молекулы "осколочной" воды, т.е. $[1,5 \text{ H}_2\text{O}] \cdot [23 \text{ H}_2\text{O}]$.

По-видимому, возможно и дальнейшее заполнение клатратных полиэдров "талой воды", а также полиэдров льда, но только в результате существенного увеличения давления. В литературе [6] отмечается, что при высоких давлениях, вплоть до 25000 атм, получены многочисленные модификации льда с плотностью до $1,5 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, что в модельном плане может соответствовать клатратной форме $[14 \text{ H}_2\text{O}] \cdot [23 \text{ H}_2\text{O}]$, хотя при таком значительном отклонении от стандартных условий модель вряд ли можно считать применимой.

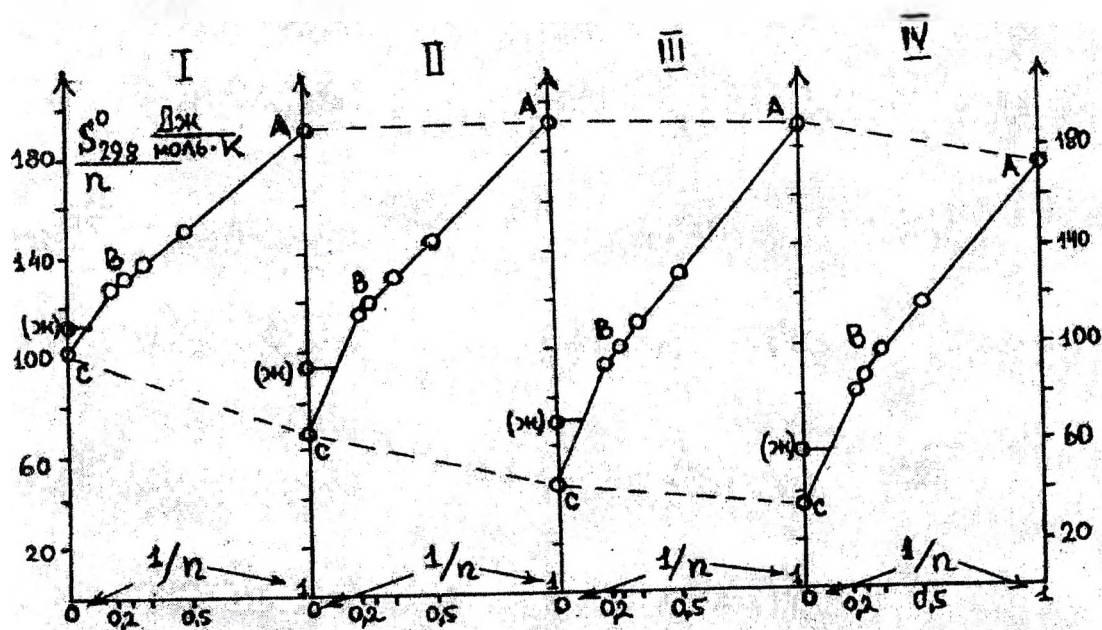


Рис. 3. Коррелятивная взаимосвязь значений $\frac{S_{298}^0}{n}$ мономерных (А), парообразных полимерных (АВ), жидких (ж) и кристаллических (С) CH_4 (I), NH_3 (II), H_2O (III) и HF (IV) со значениями $1/n$ (n – степень полимеризации)

Рассмотрим график коррелятивной взаимосвязи $\frac{S_{298}^0}{n} = f\left(\frac{1}{n}\right)$, представленный на рис. 3. Эта корреляция наиболее произвольна, т.к. экспериментальные данные для значений энтропий полимерных форм отсутствуют даже в случае хорошо известных молекул $(\text{HF})_n$. На основе табличных значений S_{298}^0 парообразных, жидких и кристаллических форм CH_4 , NH_3 , H_2O и HF , при использовании некоторых простых закономерностей, изложенных в [1, 2], а также исходя из значений S_{298}^0 поступательного движения молекул (уравнение Закура-Тетроде [4]), нами были оценены значения $\frac{S_{298}^0}{n}$ всех рассматриваемых полимерных форм CH_4 , NH_3 , H_2O и HF .

Из графика (см. рис. 3) видно, что при увеличении степени полимеризации, $n \geq 1$, удельная энтропия парообразных полимерных молекул уменьшается, стремясь к значению, характерному для жидкого состояния, а после включения ван-дер-ваальсовых сил (при $n \geq 5$) она изменяет свое направление и стремится к значениям S_{298}^0 кристаллического состояния.

Рассмотрим далее вопрос о диссипации энергии водородной связи, связанной с изменением степени полимеризации молекул H_2O .

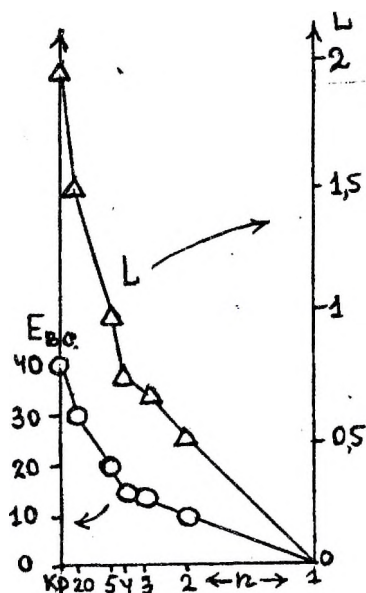


Рис. 4. Коррелятивная взаимосвязь значений $E_{в.с.}$ (энергии водородной связи в воде, кДж/моль) и L (числа водородных связей в расчете на 1 моль H_2O) со значениями $1/n$ (n – степень полимеризации)

В начальной стадии полимеризации от $n = 2$ до 5 можно ожидать линейного развития цепи, в этих пределах координационное число атомов кислорода увеличивается от 2,5 до 3, а энергия водородных связей $E_{в.с.}$ – от 10 до 20 кДж, как это показано на графике (см. рис. 4). Предполагается, что пятичленный и шестичленный полимеры замыкаются в кольца, и далее полимеризация осуществляется "блоками". Из графика 4 видно, что при образовании полиэдра из 20 молекул H_2O (или 24 H_2O) удельное значение $E_{в.с.}$ (отнесенное к одному молю H_2O) становится равным 30 кДж, а при кристаллизации льда алмазоподобной структуры $E_{в.с.}$ достигает 40 кДж. Приведенный пример означает, что образование полиэдров в качестве предпоследней ступени перед кристаллизацией энергетически выгодно, т.е. рассматриваемая полиэдрическая модель энергетически оправданна.

Чрезвычайно интересной и важной особенностью капельно-жидкой воды является ее собственный поверхностный заряд, который в классических исследованиях А.И. Русанова и его школы [7, 8] был однозначно определен как положительный. В результате огромной теоретической и экспериментальной работы авторами выведено и использовано обобщенное уравнение адсорбции Гиббса для систем с произвольно направленным электрическим полем (W – работа образования капли):

$$W = [W_n + 4\pi\gamma r^2] + \left[\frac{2}{3} r \left(\frac{1}{\epsilon_{н.ф.}} - \frac{1}{\epsilon_{ж.}} \right) + 4\pi\alpha \right] q^2 - [4\pi P_0] q = A + Bq^2 - [4\pi P_0] q,$$

где A – работа образования капли на незаряженной частице; Bq^2 – работа создания капли с поверхностной наведенной поляризацией; $[4\pi P_0]q$ – работа создания капли со спонтанной поляризацией и поверхностным зарядом q (γ – поверхностное натяжение капли; r – ее радиус; α – поверхностная поляризуемость).

Наличие в этом уравнении последнего члена, содержащего q в первой степени, определяет знак этого члена, а следовательно, и условие минимизации полной работы создания капли с тем или иным знаком поверхностной поляризации, причем минимуму энергии соответствует положительный знак заряда спонтанной поляризации.

Анализ этого уравнения приводит к выводу о том, что капле энергетически выгоднее зародиться и расти на отрицательно заряженных ионах, а на положительных – менее выгодно. Поэтому в привычной для нас области облачного покрова Земли отрицательно заряженные капли, растущие энергичнее положительно заряженных, силами гравитации переносятся в нижние этажи облаков и туч, и оттуда они попадают на землю в виде дождя, града или снега.

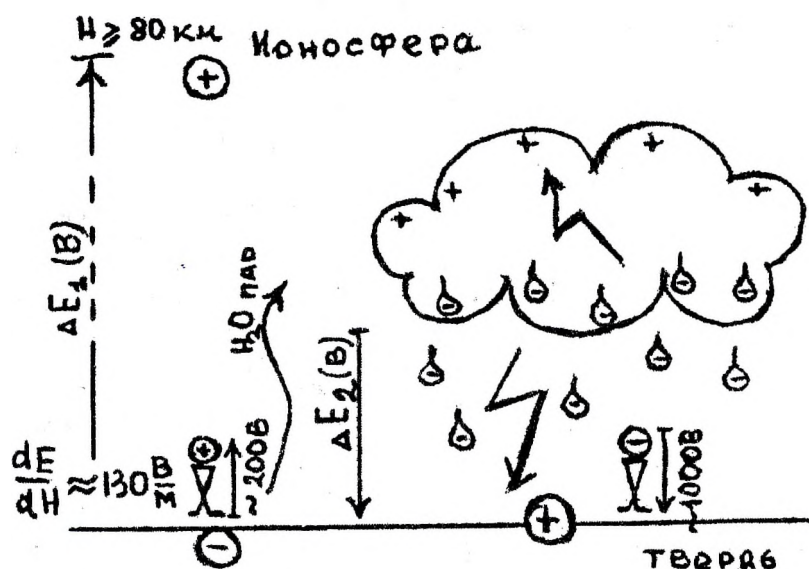


Рис. 5. Модель электростатического взаимодействия "земной тверди" с ионосферой и облачным покровом, с учетом особенности распределения зарядов между мелкими (+) и крупными (-) каплями в облаке, а также на объектах поверхности Земли

Модельно этот механизм зарождения и распределения по-разному заряженных капель по профилю облака представлен на рис. 5, из которого, в частности, следует, что мы, жители Земли, находимся на ее поверхности в непрерывно меняющемся (вплоть до переполюсовки) электростатическом поле облачного покрова и ионосферы, что, безусловно, играет существенную роль, влияя на здоровье и самочувствие людей, возможно, даже в большей степени, чем изменение атмосферного давления.

Однако границы данного сообщения не позволяют подробнее остановиться на затронутых вопросах, поэтому далее перейдем к анализу возможности образования водородной связи при взаимодействии водородистых соединений элементов III периода системы. В табл. 3 приведены известные из литературы [4, 3] значения $\Delta H_{f, 298}^0$, S_{298}^0 , а также плотности d ($\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$) конденсированных форм и рассчитанных молярных объемов ($V = M/d \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$) соединений SiH_4 , PH_3 , H_2S и HCl . На основе этих данных, а также приемов анализа, изложенных в [1, 2], были оценены $E_{\text{в.с}}$ и $\Delta S_{\text{в.с}}^0$ единичной водородной связи в паробразных димерах по схеме $\frac{1}{2}(\text{Э}_2\text{H}_{2x}) = (\text{ЭH}_x)$ для соединений рассматриваемого ряда ($E_{\text{в.с}}$ (кДж/моль), $\Delta S_{\text{в.с}}^0$ (Дж/моль · К)):

	$E_{\text{в.с}}$	$\Delta S_{\text{в.с}}^0$
SiH_4	0	57
PH_3	1,3	38
H_2S	2,1	44
HCl	2,5	43

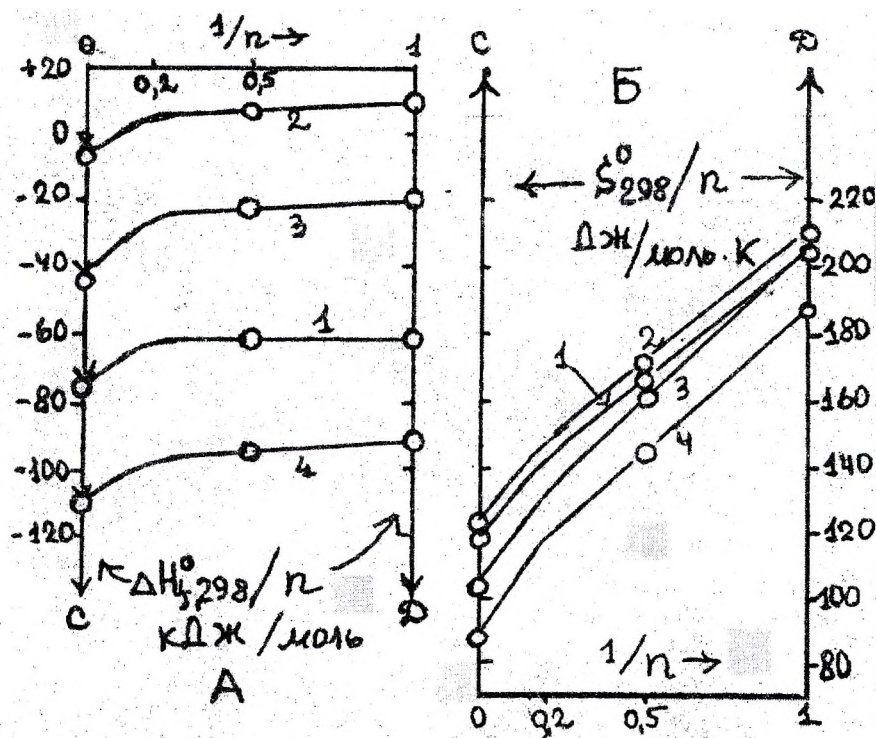


Рис. 6. Коррелятивная взаимосвязь значений $\frac{\Delta H_{f,298}^0}{n}$ ($\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$) (а) и $\frac{S_{298}^0}{n}$ ($\frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$) (б) для кристаллических и жидких (С), а также парообразных (Д) SiH_4 (1), PH_3 (2), H_2S (3) и HCl (4) с последовательностью значений $1/n$ (n – степень полимеризации)

Приведенные в табл. 3 численные значения для большей наглядности графически представлены на рис. 6 (а и б).

Исходя из графика ба, можно оценить степени полимеризации жидких форм, которые получаются равными

$$\text{SiH}_4 - n \approx 67$$

$$\text{PH}_3 - n \approx 59$$

$$\text{H}_2\text{S} - n \approx 32$$

$$\text{HCl} - n \approx 50,$$

т.е. о реальной полимеризации речь может идти лишь в случае H_2S , что, в принципе, объяснимо, т.к. в указанном семействе сероводород имеет наивысшие значения температур плавления и кипения. По данным для энтропийного хода (рис. 6б) проводить подобный анализ сложнее в связи с меньшей надежностью оценочных данных.

При использовании значений термодинамических характеристик, приведенных в табл. 3 для H_2S , оценено содержание димерных молекул в насыщенном паре этого соединения при температуре кипения ($-60,5^\circ\text{C}$), т.е. при давлении пара в 1 атм. Расчет приводит к значению $P_{\text{димера}} \approx 0,25$ мм рт. ст.

Если изменить условие и принять, что ненасыщенный газ H_2S при давлении в 1 атм имеет температуру 298 К, то расчет приводит к парциальному давлению димера около 0,1 мм рт. ст.

Оба полученных значения чрезвычайно малы на фоне общего давления в 1 атм и экспериментально неопределимы.

Таблица 3

Значения $\Delta H_{f,298}^0/n$ (кДж/моль), $S_{x,298}^0/n$ (Дж/моль·К) (n – степень полимеризации) и рассчитанные значения молярного объема (M/d, см³/моль)

SiH ₄	$\frac{\Delta H_{f,298}^0}{n}$	$\frac{S_{298}^0}{n}$	PH ₃	$\frac{\Delta H_{f,298}^0}{n}$	$\frac{S_{298}^0}{n}$
SiH ₄ (n)	-61,9	203,7	PH ₃ (n)	46,2	209,9
$\frac{1}{2}$ (Si ₂ H ₈)	-61,9	166	$\frac{1}{2}$ (P ₂ H ₆)	51,0	172
SiH ₄ (ж)	-74,3	126,7	PH ₃ (ж)	69,5	131,0
SiH ₄ (кр.)	-75,0	119,1	PH ₃ (кр.)	75,2	122,9
t _{пл} ⁰ (C)	-185	d=0,68(-185 ⁰ C)	t _{пл} ⁰ (C)	-77,8	d=0,78(-134 ⁰ C)
t _{кип} ⁰ (C)	-112	V = M/d = 47	t _{кип} ⁰ (C)	-33,5	V = M/d = 40
H ₂ S	$\frac{\Delta H_{f,298}^0}{n}$	$\frac{S_{298}^0}{n}$	HCl	$\frac{\Delta H_{f,298}^0}{n}$	$\frac{S_{298}^0}{n}$
H ₂ S (n)	-20,1	205,5	HCl (n)	-92,3	186,6
$\frac{1}{2}$ (H ₄ S ₂)	22,2	161	$\frac{1}{2}$ (H ₂ Cl ₂)	-94,8	144
H ₂ S (ж)	-39,3	115,4	HCl(ж)	-08,4	101,0
H ₂ S (кр.)	-41,7	102,6	HCl(кр.)	-110,4	88,5
t _{пл} ⁰ (C)	-85,5	d = 0,938 (-81 ⁰)	t _{пл} ⁰ (C)	-114	d = 1,122 (-60 ⁰)
t _{кип} ⁰ (C)	-60,5	V = M/d = 35	t _{кип} ⁰ (C)	-85	V = M/d = 33

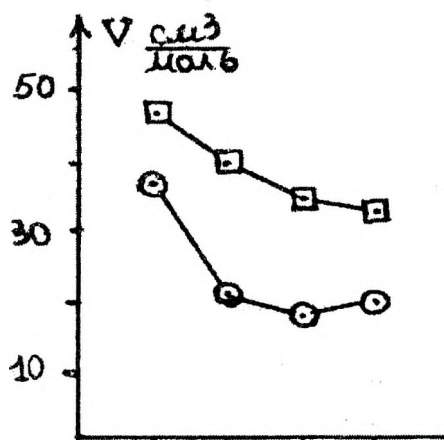


Рис. 7. Коррелятивная взаимосвязь молярных объемов ($V = M/d, \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$) соединений семейств I периода – CH₄, NH₃, H₂O, HF и II периода – SiH₄, PH₃, H₂S, HCl с учетом их положения в периодической системе элементов

Для остальных членов этого ряда расчет приводит к значениям на порядок ниже, и в практическом плане полимеризацию в парах этих соединений учитывать не следует.

В заключение рассмотрим график (рис. 7) коррелятивной взаимосвязи молярных объемов двух семейств водородистых соединений (CH₄, NH₃, H₂O, HF и SiH₄, PH₃, H₂S, HCl) с учетом их положения в периодической системе элементов.

Из сравнения корреляционных кривых на этом графике следует, что молярные объемы CH₄-семейства в относительной мере существенно меньше объемов SiH₄-семейства, что качественно подтверждает ранее сделанный вывод о соотношении прочности водородных связей: $E_{в.с}(\text{сем. CH}_4) > E_{в.с}(\text{сем. SiH}_4)$.

Кроме того, "ход" корреляционных кривых также подтверждает заключение об увеличении $E_{\text{вс}}$ от ЭН_x IV-A подгруппы к VII-A подгруппе, причем у ЭН_x II-периода самые прочные суммарные водородные связи приходятся на H_2O , а у ЭН_x III периода – на HCl .

Таким образом, оба варианта анализа (энергетический и объемный) приводят к качественно совпадающим выводам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков Г.И. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 9. С. 1409 – 1416.
2. Новиков Г.И. // Весці НАН РБ. Сер. хім. навук. 1999. №1. С. 37 – 42.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1965. Т.1. С. 138.
4. Термические константы веществ (таблицы принятых значений). АН СССР. М., 1965. Вып. III. С. 18. М., 1966. Вып. IV. С. 12.
5. Термические константы неорганических веществ. М. – Л.: АН СССР, 1949. С. 382, 368, 354, 353, 650, 658, 780, 784, 788.
6. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974. С. 374 – 395.
7. Русанов А.И., Куни Ф.М. // Доклады АН СССР. 1991. Т. 318. № 6. С.1410 – 1412.
8. Кочурова Н.В., Русанов А.И., Мырзахметова Н.О. // Доклады АН СССР. 1991. Т. 316. № 6. С. 1425 – 1427.

УДК 674.823: 66.074.7

С.Е. Орехова, доцент; Н.А. Шманькова, аспирант; Л.Н. Новикова, доцент;
В.А. Ашуйко, доцент; Л.И. Хмылко, доцент

ПОГЛОТИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК ПО АММИАКУ И КАТИОНАМ МЕТАЛЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ В МОДИФИЦИРУЮЩИХ РАСТВОРАХ

The way of purify of the waste gases from NH_3 and liquid phases from metals cations using sorbents prepared from timber-industry by-products has been suggested. The influence of the composition of the modifying solutions on the sorption capacity of materials was investigated. Optimal conditions of synthesis of sorbents were determined.

Проблема очистки окружающей среды от загрязняющих веществ в настоящее время остается актуальной. В связи с этим перспективным является поиск эффективных и дешевых сорбентов для очистки воздушных и жидких сред.

В качестве дешевых сорбционных материалов могут быть использованы древесные опилки, модифицированные растворами, содержащими соединения азота и фосфора [1–3]. Нами исследована возможность использования таких материалов в качестве поглотителей газообразных выбросов деревообрабатывающих предприятий.

В работах [4–6] показано, что в результате использования мочевиноформальдегидных клеев в цехах прессования древесностружечных плит и их облицовки основными компонентами газовоздушных выбросов деревообрабатывающих предприятий являются формальдегид и аммиак. Поэтому определялась поглотительная способность модифицированных древесных опилок по отношению к формальдегиду и аммиаку. Сорбционная емкость по аммиаку исследовалась в динамических условиях. Содержание загрязняющих веществ в газовоздушной смеси анализировалось до входа газо-