

## ДИНАМИКА ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ ВОДОРОДИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ II ПЕРИОДА

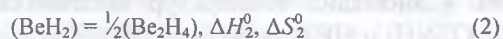
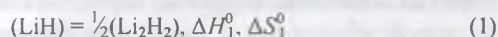
© Г. И. Новиков

*Беларусский государственный технический университет  
Беларусь, 220050, Минск, ул. Свердлова, 13а*

*Анализ корреляционных энергетических диаграмм водородистых соединений элементов II периода периодической системы позволил сделать вывод об экстремальном изменении энергии водородных связей в этом семействе с минимумом на  $\text{CH}_4$ , что согласуется с отсутствием у этого соединения свойств как гидрида углерода, так и карбида водорода и позволяет ему стать родоначальником бесчисленного множества углеводородов и других соединений органической химии. По результатам анализа проведена оценка значений степени полимеризации жидкого фторида водорода. Оценочная степень полимеризации «талой воды» согласуется с известной клатратной моделью ее строения.*

В ряду соединений элементов II периода с водородом первые три члена классифицируют как гидриды, в которых водород электроотрицателен, тогда как в последующих водород электроположителен. Поэтому представляется важным анализ характера водородных связей в них с позиций энергетики.

Нагляднее всего водородные связи проявляются в химических процессах между газообразными мономерными молекулами, поэтому далее делается попытка оценить энергетику процессов (1) и (2).



Здесь и далее формулы молекул в газовой фазе заключены в круглые скобки. Третий представитель этого ряда хорошо изучен, и для него известны необходимые табличные данные [1, 2].



Что же касается  $\text{LiH}$  и  $\text{BeH}_2$ , то для оценки значений  $\Delta H_{1,2}^0$  и  $\Delta S_{1,2}^0$  были использованы известные табличные данные [1, 2], а неизвестные оценены методом, изложенным в работе [3]. Результаты проведенного анализа представлены в табл. 1, причем в нижней части этой таблицы приведены данные для

**Таблица 1**

Система известных из литературы [1, 2] и оцененных (\*) термодинамических характеристик гидридов  $\text{MH}_m$  [ $M = \text{Li} (m = 1), \text{Be} (m = 2), \text{B} (m = 3)$ ] [ $\Delta H_f^0$ , кДж/моль;  $S^0$ , Дж/(моль·К)], водородной связи в них ( $E_{\text{в.с}}$ , кДж;  $\Delta S_{\text{в.с}}^0$ , Дж/К), а также удельных объемов гидридов ( $V$ , см<sup>3</sup>/моль)

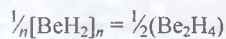
Форма, параметр	Li	Be	B
$[\text{MH}_m]^*, \Delta H_f^0$	-90	125	-58*
$[\text{MH}_m], S^0$	20	25	44*
$(\text{MH}_m), \Delta H_f^0$	140	300*	75
$(\text{MH}_m), S^0$	171	180*	188
$\frac{1}{2}(\text{M}_2\text{H}_{2m}), \Delta H_f^0$	25	210*	17
$\frac{1}{2}(\text{M}_2\text{H}_{2m}), S^0$	95	106*	116
$E_{\text{в.с}}$	-115*	-90*	-58
$\Delta S_{\text{в.с}}^0$	-76*	-74*	-72
$V$	10	21*	32

**Примечание.** а) Здесь и далее формулы молекул в твердой фазе заключены в квадратные скобки.

$E_{\text{в.с}}$  (энергия водородных связей) и  $\Delta S_{\text{в.с}}^0$  (энтропия образования водородных связей), являющихся характеристиками процессов (1–3) (звездочкой отме-

чены оцененные значения), а также мольные объемы гидридов.

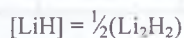
Из приведенных в табл. 1 численных значений обращают на себя внимание значения  $E_{вс}$ , которые различаются в широких пределах: от  $-58$  до  $-115$  кДж, т. е. существенно отличаются от известных значений энергий разрыва водородных связей, не превышающих  $30-40$  кДж/моль. Это и является указанием на возможную иную природу этих величин, характеризующих парообразные  $LiH$ ,  $BeH_2$  и  $BH_3$  и их производные как соединения с прочными (в кристаллах  $LiH$  и  $BeH_2$  – соответственно ионными и полимерными) связями. Из указанных в табл. 1 димерных форм экспериментально установленным и хорошо изученным является только  $B_2H_6$  – циклическое соединение с трехцентровыми связями  $B-H-B$ . Гидридные парообразные димеры  $Li_2H_2$  и  $Be_2H_4$  экспериментально пока не обнаружены. Поскольку твердый полимер  $[BeH_2]_n$  выше  $200^\circ C$  необратимо разлагается, приведем оценочный расчет парциального давления парообразного димера при этой температуре.



$$\Delta G_{473 K}^0 = 85000 - 473 \cdot 81 = \frac{-19.14 \cdot 473}{2} \lg P_{Be_2H_4}$$

Отсюда  $P_{Be_2H_4} \sim 10^{-1}$  атм, т. е.  $\sim 70-75$  мм рт. ст., что считается вполне достаточным для тензиметрического эксперимента. Однако равновесное давление газообразного водорода при этих условиях по реакции  $\frac{1}{n}[BeH_2]_n = (H_2) + [Be]$ ,  $\Delta G_{473 K}^0 - 125000 - 473 \cdot 115 = -19.14 \cdot 473 \lg P_{H_2}$ , будет  $P_{H_2} \sim 10^{-20}$  атм, т. е. разложение  $BeH_2$  – процесс необратимый и вряд ли на его фоне может быть замечен парообразный димер.

Парциальное давление димера ( $Li_2H_2$ ) при  $416^\circ C$  (когда давление насыщенного пара  $P_{LiH}$  1 атм) рассчитано из следующего равновесия.



$$\Delta G_{690 K}^0 = 115000 - 690 \cdot 75 = \frac{-19.14 \cdot 690}{2} \lg P_{LiH}$$

Оно ожидается равным  $P_{Li_2H_2} \sim 10^{-10}$  атм, т. е. является экспериментально неощутимой величиной.

Таким образом, проверить экспериментально термодинамические характеристики парообразных гидридов  $LiH$  и  $BeH_2$ , по-видимому, невозможно, однако особенности водородных связей гидридов

лития, бериллия и бора в первом приближении можно проиллюстрировать приведенными в табл. 1 результатами оценок.

Следующими за гидридами лития, бериллия и бора в ряду водородных соединений элементов II периода являются  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  и  $HF$ , которые считаются классическими представителями соединений с водородными связями.

Ранее [3, 4] обсуждалась полимеризация в парах фтористого водорода и молекул воды за счет образования водородных связей. Далее к ним примыкают водородные соединения других соседних по периодической системе элементов – азота и углерода, причем в ряду  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $HF$  энергия водородной связи нарастает от величины, близкой к нулю в  $\{CH_4\}$  (здесь и далее формулы веществ в жидкой фазе заключены в фигурные скобки), до десятков килоджоулей в жидком и полимерном парообразном  $HF$ , конкурируя с энергией валентных связей. Главными причинами такой последовательности являются, как известно, увеличение заряда ядер и числа неподеленных электронных пар, а также уменьшение числа валентно-связанных атомов водорода. Увеличение прочности водородных связей проявляется также в возрастающей тенденции к полимеризации, которая в наибольшей степени проявляется у фтороводорода, очень слабо – у паров воды (средняя молекулярная масса водяного пара в нормальной точке кипения определена равной  $18.64$  [5], что, по-видимому, завышено) и как будто бы отсутствует у парообразных  $NH_3$  и  $CH_4$ . Однако хорошо известны и другие качественные показатели такой тенденции в жидком и твердом состояниях – аномалия температур кипения и плавления  $H_2O$ ,  $NH_3$  и  $HF$ , клатратные свойства льда и др.

С этих позиций интересно рассмотреть формализованный процесс сублимации кристаллических соединений этого ряда в мономерный пар  $[ЭH_m] = (ЭH_m)$ ,  $\Delta H_{(п)}^0 - \Delta H_{(кр)}^0 = \Delta H_{субл}^0$ , энергия которого в значительной степени характеризует разрыв водородных связей в молекулярных кристаллах (кДж/моль):  $[CH_4] -74.9 + 84.4 = 9.5$ ;  $[NH_3] -46.2 + 75.2 = 29$ ;  $[H_2O] -241.8 + 291.9 = 50$ ;  $[HF] -268.6 + 308.6 = 40$ , как это следует из данных табл. 2 [4, 5].

Из этой таблицы видно, что основной вклад в энергию разрыва водородных связей дает ориентационное взаимодействие ( $E_o$ ), а индукционное ( $E_i$ ) и дисперсионное ( $E_d$ ), не являясь валентными, оказывают лишь дополнительное сопротивление выходу молекул в газовую фазу и участвуют в формировании теплоты плавления кристаллов. Поэтому,

Таблица 2

Распределение энергии водородных связей ( $E_{в.с}$ ) по видам взаимодействий в молекулярных кристаллах  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HF}$  (кДж/моль)

Соединение	$\Delta H_{\text{субл}}^0 = \sum E_{\text{о,и,д}}$	$E_{\text{о}}$	$E_{\text{и}}$	$E_{\text{д}}$	$L$	$E_{в.с} = E_{\text{о}}/L$
$\text{CH}_4$	9.5	0	~0.5	9	0	0
$\text{NH}_3$	29	17	3	9	~1.7	10
$\text{H}_2\text{O}$	50	40	2	8	2	20
$\text{HF}$	40	30	2	8	1	30

разделив  $E_{\text{о}}$  на число единичных водородных связей каждого вида молекул  $L$  (столбцы 6 и 7 табл. 2), получаем значения  $E_{в.с}$  в кристаллических формах.

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

Каждая квадрупольная молекула воды может образовывать в алмазоподобных кристаллах льда четыре водородные связи, т. е. для  $\text{H}_2\text{O}$  как фрагмента полимера  $L = 2$ , откуда  $E_{в.с} = E_{\text{о}}/L = 40/2 = 20$  кДж/моль (табл. 2).

В молекулах  $\text{NH}_3$  атом азота имеет одну неподеленную электронную пару и три атома водорода, и можно предположить, что в этих молекулах могут появиться дополнительные возможности для усиления водородных связей, т. е.  $2 > L \geq 1$ . Если проследить последовательность значений  $E_{в.с}$  в ряду  $\text{CH}_4$  ( $E_{в.с} \sim 0$ ),  $\text{NH}_3$  ( $E_{в.с} ?$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $E_{в.с} 20$ ) и  $\text{HF}$  ( $E_{в.с} 30$  кДж), то ожидаемая линейность этого хода приводит к коррелятивному значению  $E_{в.с}(\text{NH}_3)$  10 кДж, т. е.  $L$  можно принять равным 1.7 ( $E_{\text{о}}/L = 10$  кДж, табл. 2).

В молекулах и конденсированных формах  $\text{CH}_4$  значение энергии ориентационного взаимодействия в первом приближении можно считать нулевым, т. е.  $E_{в.с} 0$ .

С учетом изложенного нами была уточнена и дополнена (табл. 3) ранее проведенная графическая корреляция значений  $\Delta H_f^0$  и  $S^0$  полимерных пароводных форм  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HF}$  [3, 4, 6, 7].

Если использовать приведенные в табл. 3 значения  $\Delta H_f^0/n$  для  $\text{H}_2\text{O}$ , то в результате расчета получается, что при температуре кипения ( $t 100^\circ\text{C}$ ,  $P 1$  атм) в насыщенном паре парциальное давление димерных молекул ( $\text{H}_4\text{O}_2$ ) будет  $\sim 0.5$  мм рт. ст., три-

Таблица 3

Система известных из литературы [1, 2] и оцененных (\*) термодинамических характеристик [ $\Delta H_f^0$ , кДж/моль;  $S^0$ , Дж/(моль·К)] водородистых соединений углерода ( $\text{CH}_4$ ), кислорода ( $\text{H}_2\text{O}$ ), азота ( $\text{NH}_3$ ) и фтора ( $\text{HF}$ ), отнесенных к степени полимеризации ( $n$ ) в парах, а также температур плавления ( $t_{\text{пл}}$ ,  $^\circ\text{C}$ ), кипения ( $t_{\text{кп}}$ ,  $^\circ\text{C}$ ) и удельных объемов ( $V$ ,  $\text{см}^3/\text{моль}$ ) этих соединений

Форма, параметр	C ( $m = 4$ )	N ( $m = 3$ )	O ( $m = 2$ )	F ( $m = 1$ )
$[\text{MH}_m], \Delta H_f^0$	-84.4	-75.2	-291.9	-308.6
$[\text{MH}_m], S^0$	99.4	66.2	44.0	35.0
$\{\text{MH}_m\}, \Delta H_f^0$	-83.4	-69.5	-285.8	-304.0
$\{\text{MH}_m\}, S^0$	109.8	95.1	69.9	57.0
$(\text{MH}_m), \Delta H_f^0$	-74.9	-46.2	-241.8	-268.6
$(\text{MH}_m), S^0$	186.2	192.5	188.7	173.5
$\frac{1}{2}(\text{M}_2\text{H}_{2m}), \Delta H_f^0$	-74.9	-51.0	-252.0	-283
$\frac{1}{2}(\text{M}_2\text{H}_{2m}), S^0$	150	144	129	115
$\frac{1}{3}(\text{M}_3\text{H}_{3m}), \Delta H_f^0$	-74.9	-52.0	-255	-293
$\frac{1}{3}(\text{M}_3\text{H}_{3m}), S^0$	134	127	110	97
$\frac{1}{4}(\text{M}_4\text{H}_{4m}), \Delta H_f^0$	-75	-53	-257	-294
$\frac{1}{4}(\text{M}_4\text{H}_{4m}), S^0$	129	120	100	87
$\frac{1}{5}(\text{M}_5\text{H}_{5m}), \Delta H_f^0$	-76	-57	-261	-
$\frac{1}{5}(\text{M}_5\text{H}_{5m}), S^0$	125	102	94	-
$\frac{1}{6}(\text{M}_6\text{H}_{6m}), \Delta H_f^0$	-	-	-	-299
$\frac{1}{6}(\text{M}_6\text{H}_{6m}), S^0$	-	-	-	67
$t_{\text{пл}}$	-182.5	-77.8	0	-83
$t_{\text{кп}}$	-161.5	-33.5	100	33.2
$V$	37.2	21.0	19.1	19.4

мерных – около  $10^{-4}$  мм рт. ст. и тетрамерных –  $10^{-7}$  мм рт. ст. Упомянутое выше [5] содержание димерных молекул ( $\sim 3.5\%$ , т. е. 27 мм рт. ст.), по-видимому, завышено, что можно объяснить трудностями надежного определения плотности насыщенного пара воды.

В насыщенном паре  $\text{NH}_3$  (при  $-33.5^\circ\text{C}$  и  $P 1$  атм) и  $\text{HF}$  (при  $+33^\circ\text{C}$  и  $P 1$  атм) парциальное давление димера  $\sim 0.7$  мм рт. ст. Однако пар  $\text{HF}$  в основном состоит из молекул гексамера (парциальное давление  $\sim 737$  мм рт. ст.).

В насыщенном паре  $\text{CH}_4$  (при  $-161.5^\circ\text{C}$  и  $P = 1$  атм) парциальное давление димера ожидается не более  $0.08$  мм рт. ст., что может быть объяснено не водородными связями, а дисперсионными силами, поскольку  $E_{\text{в.с.}} \sim 0$ .

Остановимся подробнее на графике корреляционной взаимосвязи  $\Delta H_f^0/n = f(1/n)$  (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что первоначально пологий ход корреляционных кривых на участках от  $n = 1$  до  $n = 5-6$  соответствует линейному ходу характеристик полимеризации, возможно, вплоть до образования замкнутых кольцеобразных полимеров. В области же, где можно ожидать более высоких степеней полимеризации, неминуем крутой «срыв» корреляционных кривых, обязательный для попадания их в точки, соответствующие кристаллическому состоя-

нию ( $\Delta H_f^0$ ,  $298$  К кристаллов). Такой «срыв» можно объяснить тем, что в циклических полимерах энергетически выгоднее дальнейшая полимеризация «блоками», с участием  $E_n$  и  $E_d$  (табл. 1) и образованием пространственных структур. Графически на рис. 1 такой «срыв» представлен на полимерах  $(\text{NH}_3)_5$  и  $(\text{H}_2\text{O})_5$ , в которых валентные углы (участки B, C) НОН ( $104.3^\circ$ ) и ННН ( $107.4^\circ$ ) в молекулах близки к требуемым по условиям частичной  $sp^3$ -гибридизации орбиталей при условии, что по форме такие полимеры могут быть почти плоскими (в равностороннем пятиугольнике угол близок к  $108^\circ$ ). Такой же «срыв» неизбежен и для молекул  $\text{CH}_4$ , которые из-за практического отсутствия водородных связей не полимеризуются в газовой фазе (значения  $\Delta H^0$  полимеризации приняты равными

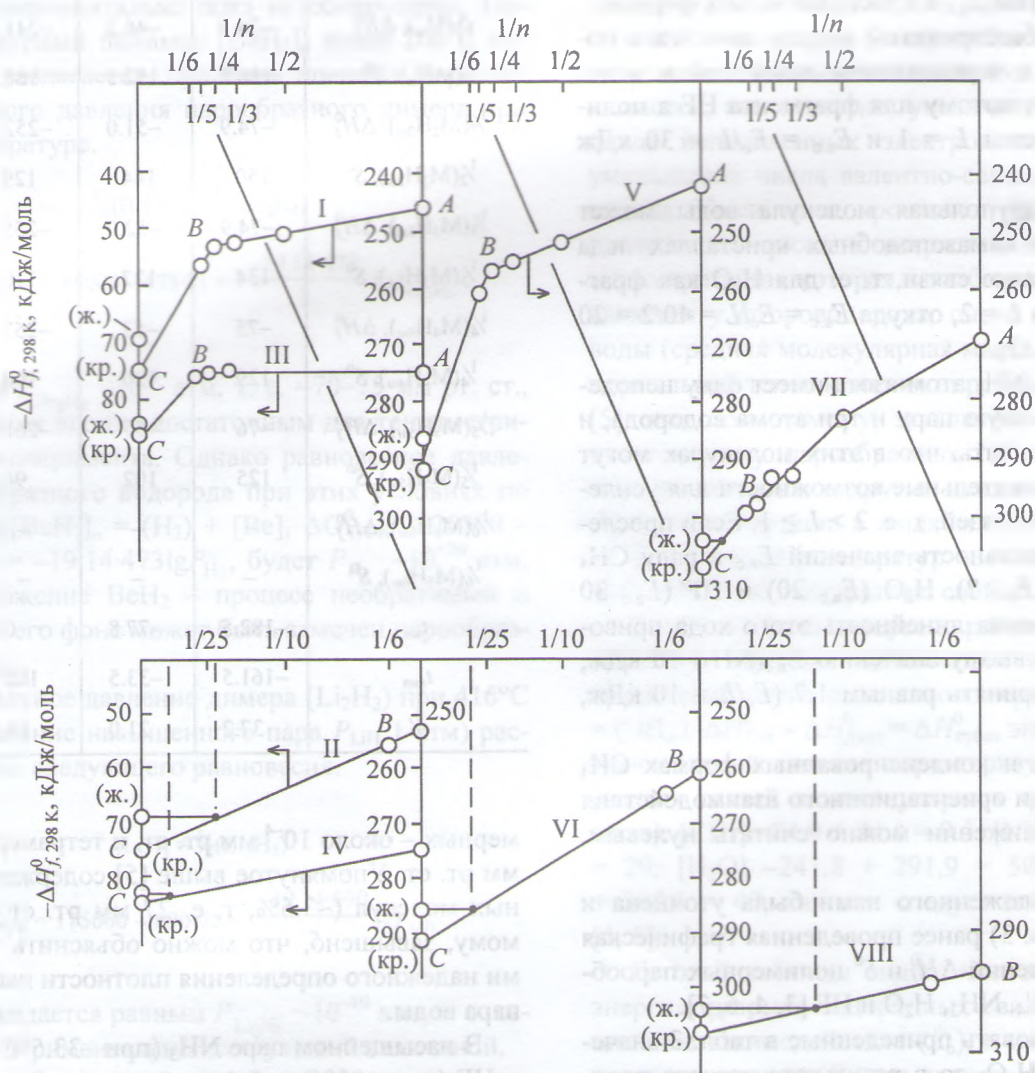


Рис. 1. Корреляционная взаимосвязь значений  $\Delta H_f^0$ ,  $298$  К молекул мономеров (A), кристаллических (C) и жидких, а также полимерных парообразных  $\text{CH}_4$  (III, VI),  $\text{NH}_3$  (I, II),  $\text{H}_2\text{O}$  (V, VI) и  $\text{HF}$  (VII, VIII) и величин  $1/n$  ( $n$  – степень полимеризации) в интервале от 0 (кристаллический) до 1 (парообразный мономер).

нулю), но энергии  $E_n$  и  $E_d$  (табл. 2) обеспечивают конденсацию и кристаллизацию. На рис. 1 упомянутый «срыв» графически реализован в виде прямых, проведенных между точками для парообразного пентамера и кристаллического состояния (участки BC). На том же рис. 1 через точки C, которым соответствуют значения  $\Delta H_{f, 298 K}^0$  жидкого состояния каждого из рассматриваемых веществ ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ), проведены горизонтальные линии до пересечения с корреляционными кривыми на участках BC. Этим точкам пересечения соответствуют степени полимеризации жидкостей для  $\text{H}_2\text{O}$   $n \approx 20-25$ , для  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$   $n \approx 12-14$  и для  $\text{CH}_4$   $n \approx 50$ . Последнее удивительно, так как известно, что  $\text{CH}_4$  ни в паровой, ни в жидкой фазах не может быть полимеризован. Объяснить этот результат можно следующим образом.

Согласно используемой модели, кристаллическому состоянию форм 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 дает значения  $n$ , имеющие реальный смысл. Например, расчет, подобный изложенному, для жидкой серы дает  $n \approx 50$ , что для нее вполне реально, а для жидкого оксида  $\text{NO}_2$   $n \approx 5$ , что также представляется правдоподобным. Аналогичных примеров можно привести много. Возвращаясь к рассматриваемой диаграмме (рис. 1) для  $\text{CH}_4$  (III, IV), следует, по-видимому, интерпретировать этот результат как указание не на конкретную степень полимеризации, а на множество единственно возможных слабых ван-дер-ваальсовских взаимодействий, т. е. как результат издержек модели в ее предельном варианте использования.

Для жидких  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$  (рис. 1, кривые I, II и VII, VIII, участки BC) полученные значения  $n = 12-14$  не вызывают возражений, так как молекулы этих соединений характеризуются близким числом водо-

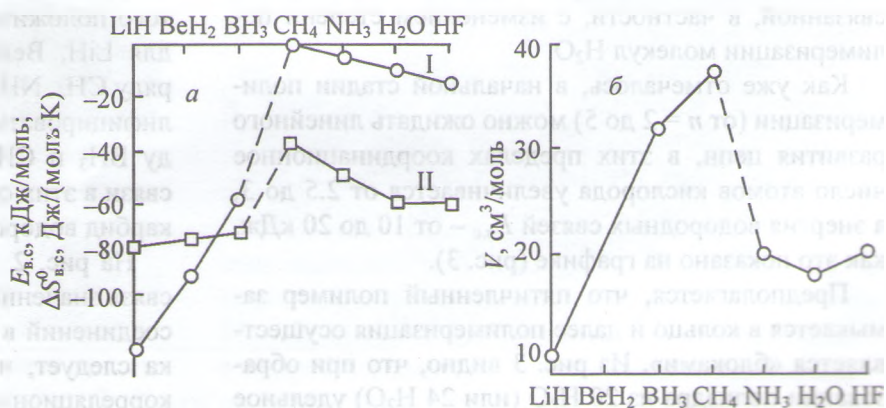
родных связей, а для  $\text{HF}$  высокая полимеризация в парах и жидком состоянии хорошо известна и изучена. На сходство указывают также близкие по значениям аномалии температур плавления и кипения  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$ , которые сравнительно мало различаются между собой, но сильно отличаются от аналогичных характеристик воды.

Так, например, по температуре плавления аммиак ( $-77.8^\circ\text{C}$ ) обладает даже большей структурной аномалией, чем  $\text{HF}$  (т. пл.  $-83^\circ\text{C}$ ). Все это, хотя и косвенно, но усиливает высказанное предположение о достаточном сходстве свойств  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$  (см. также рис. 2, б), объясняющем приблизительно одинаковую и достаточно высокую ( $n \approx 10-14$ ) степень полимеризации не только жидкого  $\text{HF}$  (при  $-83^\circ\text{C}$ ), но и жидкого  $\text{NH}_3$  (при  $-77.8^\circ\text{C}$ ), хотя полимеры  $\text{NH}_3$  менее прочны из-за существенно более слабых водородных связей.

При переходе к воде обращает на себя внимание очень высокая реальная степень полимеризации «талой воды» ( $n \approx 20-25$ ), которая может быть объяснена [8] образованием (при переходе от жидкого состояния к кристаллическому) полиэдрических форм полимеров-пентагондодекаэдров и пентагондодекагексагондиэдров, в каждой из вершин которых предположительно располагаются атомы кислорода молекул воды. Из анализа моделей полиэдров легко получается любая композиция значений  $n$  от 20 до 24, характеризующая молекулярную структуру «талой воды».

Используя эти гипотетические структуры, следует вспомнить об известных молекулярных соединениях – гидратах газов, имеющих в своем большинстве состав  $X \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$  [8] и характеризующихся вышеприведенной полиэдрической формой. Дробный коэффициент в этой формуле – дань стремлению 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.

Рис. 2. Корреляционная взаимосвязь: а – значений энергии ( $E_{в.с.}$  I) и энтропии ( $\Delta S_{в.с.}^0$  II) разрыва водородной связи в парообразных водородистых соединениях элементов II периода; б – значений молярных объемов соединений  $\text{ЭН}_m$  в последовательности элементов II перио-



суперпозицию из двух форм полиэдра, внутри которого располагаются четыре молекулы X. Можно предположить, что подобное соединение может образоваться и 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 лед в рамках этой модели может характеризоваться «пустотелой» (при  $P$  1 атм) формой полиэдра с молекулярной массой  $M_L = 23 \cdot 18/4 = 103.5$ . «Талой воде» по этой модели должна соответствовать молекулярная масса  $M_W = (1 + 5.75) \cdot 18 = 121.5$ , что отвечает предельной емкости клатратного полиэдра при стандартных условиях.

Реальной же (равновесной) емкости будет отвечать молекулярная масса  $M'_W$ , которую можно вычислить из соотношения  $\rho_{\text{воды}}/\rho_{\text{льда}} = 1/0.94 = M'_W/M_L = M'_W/103.5$ , откуда  $M'_W = 103.5/0.94 = 110.1$ .

В этом случае клатратной структуре «талой воды» будет соответствовать «степень заполнения» «осколочными» молекулами воды, равная  $(110.1 - 103.5)/18 = 0.37$ , а это означает, что некоторая равновесная клатратная формула «талой воды» при  $P$  1 атм и 273 К, возможно, имеет вид  $[0.37\text{H}_2\text{O}]\cdot [5.75\text{H}_2\text{O}]$ . Из этого следует, что каждый полиэдр «талой воды» может содержать в среднем  $\sim 1.5$  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 [8] отмечается, что при высоких давлениях, вплоть до 25000 атм, получены многочисленные модификации льда с плотностью до  $1.5\text{ г/см}^3$ , что в модельном плане может соответствовать клатратной форме  $[14\text{H}_2\text{O}]\cdot [23\text{H}_2\text{O}]$ , хотя при таком большом отклонении от стандартных условий модель вряд ли можно считать надежной.

Чрезвычайно интересным в проблеме водородной связи является вопрос о диссипации энергии, связанной, в частности, с изменением степени полимеризации молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

Как уже отмечалось, 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  $E_{\text{в.с}}$  – от 10 до 20 кДж, как это показано на графике (рис. 3).

Предполагается, что пятичленный полимер замыкается в кольцо и далее полимеризация осуществляется «блоками». Из рис. 3 видно, что при образовании полиэдра из 20  $\text{H}_2\text{O}$  (или 24  $\text{H}_2\text{O}$ ) удельное

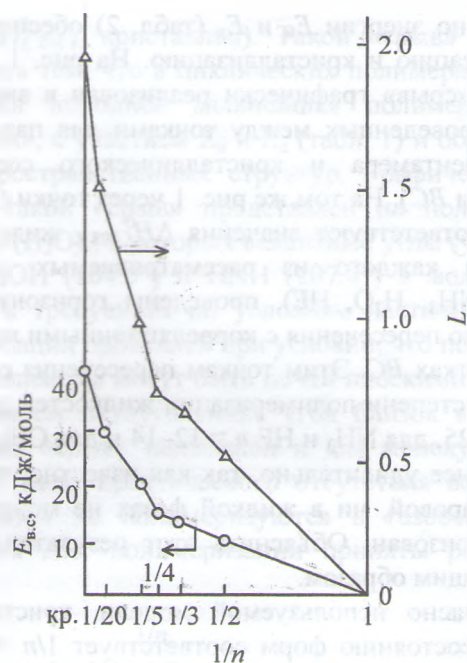


Рис. 3. Корреляционная взаимосвязь значений  $E_{\text{в.с}}$  (энергии водородной связи в воде) и  $L$  (числа водородных связей в расчете на 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$ ) со значениями  $1/n$  (обратной степени полимеризации).

значение  $E_{\text{в.с}}$  (отнесенное к 1 молю  $\text{H}_2\text{O}$ ) становится равным 30 кДж, а при кристаллизации льда алмазоподобной структуры значение  $E_{\text{в.с}}$  достигает 40 кДж. Приведенный пример означает, что образование полиэдров в качестве предпоследней ступени перед кристаллизацией энергетически выгодно, т. е. рассматриваемая полиэдрическая модель энергетически оправдана.

В заключение отметим, что приведенные в табл. 1 и 3 результаты оценок  $E_{\text{в.с}}$  и  $\Delta S_{\text{в.с}}^0$  всех водородистых соединений элементов II периода периодической системы положены в основу корреляционного графика (рис. 2, а), из которого следует, что при переходе от гидрида бора  $\text{BH}_3$  к карбиду водорода  $\text{CH}_4$  резко изменяется характер корреляции: от крутого положительного подъема значений  $E_{\text{в.с}}$  и  $\Delta S_{\text{в.с}}^0$  для  $\text{LiH}$ ,  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{BH}_3$  к отрицательному наклону в ряду  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HF}$ . Правильнее было бы квалифицировать это как разрыв непрерывности между  $\text{BH}_3$  и  $\text{CH}_4$ , связанный с изменением природы связи в этих соединениях ( $\text{BH}_3$  – гидрид бора,  $\text{CH}_4$  – карбид водорода).

На рис. 2, б приведена корреляционная взаимосвязь значений молярных объемов всех водородных соединений в ряду элементов II периода. Из графика следует, что имеет место монотонный подъем корреляционной кривой от  $\text{LiH}$  до  $\text{CH}_4$ , а между

$\text{CH}_4$  и  $\text{NH}_3$  наблюдается резкий спад, похожий на обрыв непрерывности. Это в сравнении с рис. 2, а свидетельствует о том, что  $\text{CH}_4$  не принадлежит по своей природе ни к семейству  $\text{NH}_3\text{--HF}$ , ни к семейству  $\text{LiH--BH}_3$ , занимая особое положение и являясь первоначальником соединений перкарбидной химии.

### Список литературы

[1] Карпетьянц М.Х., Карпетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.

- [2] Новиков Г.И. Основы общей химии. М.: ВШ, 1988. С. 350–359.
- [3] Новиков Г.И. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 9. С. 1409.
- [4] Новиков Г.И. // Весті НАН РБ. Сер. хім. н. 1999. № 1. С. 37.
- [5] Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1965. Т. 1. С. 138.
- [6] Термические константы веществ (таблицы принятых значений). М.: Наука, 1965. Вып. III. С. 18; вып. IV. С. 12.
- [7] Термические константы неорганических веществ. М.; Л.: Изд. АН СССР. 1949. С. 382, 368, 354, 353, 650, 658, 780, 784, 788.
- [8] Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974. С. 374.