

Симметрия кристаллов и плотность льда

Модификация	Сингония и пространственная группа	Плотность (г/см ³)	
		при 98 К и атм. давлении	в области стабильного существования *
Ih	гексагональная, $P6_3/mmc$	0,94	0,917 (273; 0)
Ic	кубическая, $F\bar{4}3m$	0,94	0,93 (140; 0)
II	тригональная, $R\bar{3}$	1,17	1,18 (240; 2, 1)
III	тетрагональная, $P4_12_12$	—	1,15 (251, 2)
IV	тригональная, $R\bar{3}c$	1,27	—
V	моноклинная, $A2/a$	1,23	1,26 (268, 8)
VI	тетрагональная, $P4_2/nmc$	1,31	1,34 (288, 8)
VII	кубическая, $Im\bar{3}m$	—	1,65 (298, 25)
VIII	»	1,50	1,66 (223, 25)
IX	тетрагональная	1,14	—

* Лёд IV является метастабильной фазой в области стабильного существования льда V; лёд IX — упорядоченный по ориентации молекул вариант льда III, а лёд VIII — льда VII; в скобках темп-ра в К и давление в кбар.

известно, что ср. расстояние O...O составляет ~0,28 нм, а угол O—H...O в наиб. энергетически выгодной конфигурации 180°. Четыре водородные связи молекулы В. направлены приблизительно к вершинам правильного тетраэдра (рис. 5). В кристаллогидратах довольно часто встречаются молекулы В., участвующие в трёх водородных связях: в двух — в качестве донора и в одной — акцептора. Во всех модификациях льда система водородных связей между молекулами представляет собой трёхмерную сетку (рис. 6). В гексагональной и кубической модификациях, существующих при низких давлениях (льды Ih и Ic), все связи практически прямолинейны и каждая молекула окружена четырьмя другими, находящимися в вершинах правильного тетраэдра. Расположение атомов кислорода в них такое же, как углерода в алмазе (лёд Ic) и лонсдейлите (лёд Ih). В модификациях, устойчивых при высоких давлениях (кроме льдов VII и VIII), связи искривлены (углы O—H...O меньше 180°) и углы между ними заметно отличаются от тетраэдрич. (109°28'). В самых плотных

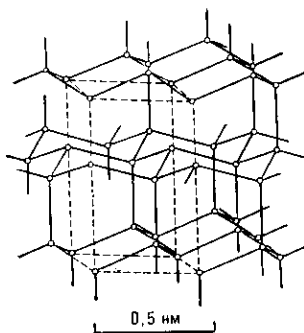


Рис. 6. Структура обычного (Ih) льда.

каций обладают остаточной энтропией, т. е. при абсолютной температуре сохраняется некоторая разупорядоченность. Низкочастотная диэлектрич. проницаемость ориентационно разупорядоченных модификаций высока (100 и выше), а упорядоченных — низка (~3).

Эксперим. данные, полученные с помощью рентгеновского структурного анализа, нейтрографии, колебат. спектроскопии, ЯМР, рассеяния света, термодинамич. методов, исследования диэлектрич. релаксации и др., позволяют утверждать, что трёхмерная приблизительно тетраэдрич. сетка водородных связей существует и в жидкой В. во всём интервале темп-р и давлений. Это, в частности, следует из анализа парной корреляционной функции расстояний O...O (рис. 7), построенной на основании нейтрографич. и рентгенографич. исследований. Положение первого максимума и площадь под ним говорят о том, что каждая молекула в ср. окружена менее чем пятью др. молекулами, находящимися на расстоянии, близком к длине водородной связи, а положение второго максимума (~4,5 Å) соответствует длине ребра тетраэдра вокруг молекулы воды (рис. 5). Эти данные трудно согласовать с существующими моделями В., допускающими наличие в ней ассоциатов, групп, кластеров (в к-рых молекулы соединены водородными связями), разделённых несвязанными молекулами. По-видимому, ближе к реальности т. н. клатратные модели (наиб. известная из них — модель, предложенная О. Я. Самойловым в 1946), постулирующие размещение несвязанных молекул в пустотах трёхмерной сетки («каркаса»), однако эти модели требуют наличия значит. концентрации несвязанных молекул. В действительности же их скорее всего содержится незначит. кол-во. Повышенная плотность жидкой В. по сравнению со льдом I объясняется, как и в случае плотных модификаций льда, уменьшением объёма в результате искривления связей и отклонения координации молекул от идеально тетраэдрической. С другой стороны, ср. длина водородных связей при возрастании темп-ры увеличивается, что приводит к расширению В. Наличие этих двух противоположных тенденций объясняет своеобразную зависимость объёма В. от темп-ры.

Представление о жидкой В. как о трёхмерной тетраэдрич. сетке из связанных друг с другом молекул впервые было высказано Дж. Д. Бергалом (J. D. Bergal) и Р. Фаулером (R. G. Fowler) в 1933. Как показали эксперим. данные 70—80-х гг., в жидкой В. реализуется искривлённая случайная тетраэдрич. сетка, отличная от существующих в кристаллич. модификациях льда или в др. тетраэдрич. координированных кристаллич. структурах. Такая концепция наилучшим образом согласуется и с результатами изучения В. теоретич. методами и при помощи численного моделирования на ЭВМ (молекулярной динамики метод и Монте-Карло метод).

Химические свойства воды. Химически чистая В. состоит почти исключительно из молекул H₂O. Незначительная доля молекул (при 25 °С — примерно одна на 5·10⁹) диссоциирует по схеме H₂O ⇌ H⁺ + |OH⁻. Протон H⁺ в водной среде существовать в свободном состоянии не может и, взаимодействуя с молекулами В., образует комплексы H₃O⁺. Расстояние O...O в таких комплексах заметно короче, чем при нормальной водородной связи между нейтральными молекулами. По поскольку протон, по-видимому, находится не точно посредине этой укороч. связи, а ближе к одному из атомов O, то в таком комплексе можно выделить ион оксония H₃O⁺. Хотя степень диссоциации в В. ничтожна, она играет большую роль в хим. процессах, происходящих в разл. системах, в том числе в биологических. В частности, она является причиной гидролиза солей слабых к-т и оснований и нек-рых др. реакций, протекающих в В.

При повышенных темп-рах происходит разложение В. на элементы: 2H₂O → 2H₂ + O₂ (при давлении 1 атм и темп-ре 1015 °С разлагается 0,034%, при 2215° — 8,6%, при 2483° — 11% молекул). Под действием УФ-

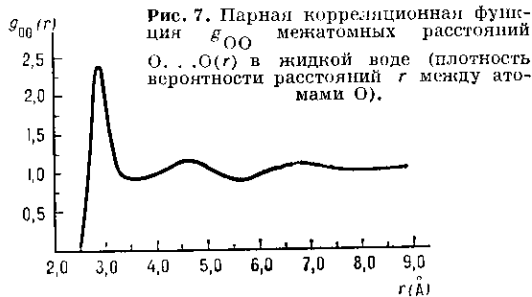


Рис. 7. Парная корреляционная функция g_{OO} межатомных расстояний O...O(r) в жидкой воде (плотность вероятности расстояний r между атомами O).

модификациях VII и VIII две нескажённые сетки, такие же, как во льду Ic, вставлены одна в другую. В структуре льда VI также можно выделить две вставленные друг в друга сетки, но связи в них сильно искривлены, а окружающие молекулы заметно отличаются от её окружения при идеально тетраэдрической структуре. Все модификации льда (кроме II, VIII и IX) ориентационно разупорядочены. Каждая молекула В. в них может быть ориентирована одним из шести способов (по числу рёбер тетраэдра), за счёт чего кристаллы этих модифи-