

## **ДИАЛЕКТИЧЕСКАЯ ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СИЛАМИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СОСТОЯНИЕ ВОДЫ**

Дисперсионные силы находятся в антагонистических отношениях с химическими, которые, в свою очередь, могут находиться в синергетических или в антагонистических отношениях с силами электрической природы. Вследствие борьбы и единства этих сил в природе существуют соединения включения (растворы внедрения, клатраты). Наиболее ярко проявление диалектической взаимосвязи трех сил реализуется в воде. Вода существует в атомном, ионном, молекулярном и металлическом состоянии. В жидком виде вода существует в виде динамического раствора внедрения, который постоянно образуется и постоянно разрушается.

Dispersion of forces are in the antagonistic relations with chemical, which, in turn can be in synergistic or in the antagonistic relations with forces of an electrical nature. Owing to struggle and the unities of these forces in a nature exist connections of inclusion (solutions of introduction, clathrates). The display of dialectic interrelation of three forces is brightest are realized in water. Water exists nuclear ion, molecular and metal condition. In a liquid kind water exists as a dynamic solution of introduction, which is constantly formed and constantly broke.

Мир состоит из материи. Материя существует в виде вещества и полей. На Земле поле – это разреженный вид материи, а вещество – концентрированный. Материя вещества дискретна, ее элементарными частицами являются нейтрон, протон и электрон. Сильными ядерными взаимодействиями нейтроны и протоны агрегируются в атомные ядра. Электрическими и слабыми ядерными взаимодействиями электроны и ядра агрегируются в атомы. Атом является элементарной частицей химического элемента. Атомы химическими (валентными) силами агрегируются в молекулы. Макроскопические молекулы называются кристаллами. Молекула является элементарной частицей химического вещества. В зависимости от размера молекулы вещества можно разделить на молекулярные и кристаллические. Вещества, имеющие кристаллическую структуру, делятся на атомные, ионные и металлические. Все эти вещества характеризуются действием различных сил [3].

В молекулярных веществах между элементарными частицами действуют дисперсионные силы. Они называются также ван-

дерваальсовыми или лондоновскими силами. Они небольшие, пропорциональны массе атомов, центрально-симметричны, универсальны и аддитивны. При агрегировании атомов в молекулы или кристаллы дисперсионные силы складываются и пропорциональны величине молекулы. Действие дисперсионных сил сводится к созданию максимальной упаковки частиц.

В атомных веществах между элементарными частицами действуют ковалентные связи. Они жестко ориентированы в пространстве, агрегируют атомы в объемные структуры, требуют от связываемых ими частиц определенной взаимной ориентации. Они препятствуют плотной упаковке атомов при полной реализации дисперсионных сил. Поскольку дисперсионные связи универсальны и действуют между любыми частицами, это приводит к тому, что они состоят в антагонистических отношениях с химическими связями. В результате этого упрочнение химических связей ослабляет дисперсионные силы, а упрочнение дисперсионных – ковалентные. Поэтому дисперсионные силы препятствуют структурированию вещества.

В ионных веществах элементарные частицы связаны электростатическими силами, которые по характеру находятся между дисперсионными и ковалентными. Они универсальны, действуют в отличие от дисперсионных только разноименно заряженными частицами. Одноименно заряженные частицы, напротив, отталкиваются. Таким образом, универсальность электростатических сил имеет определенное ограничение. Электростатические силы, как и дисперсионные, аддитивны, т.е. пропорциональны величине заряда, но, как и химические, обладают насыщаемостью, так как положительные и отрицательные заряды взаимно уничтожаются.

Электростатические силы центрально-симметричные и не требуют взаимной ориентации связываемых ими частиц. Но если взаимодействуют электрические диполи, квадруполи и другие многополюсные частицы, то электростатические силы требуют от них определенной взаимной ориентации, т.е. вызывают, как и химические силы, структурирование вещества. Электростатические силы от разноименно заряженных частиц требуют максимально плотной упаковки, но от одноименно заряженных частиц – максимального взаимного удаления (разрыхления упаковки), как и ковалентные.

Таким образом, электростатические силы иногда состоят с дисперсионными и ковалентными в синергических, а в некоторых случаях в антагонистических отношениях. Результирующее действие электростатических сил сводится к созданию наиболее плотной упаковки частиц при равномерном распределении зарядов в веществе. В заключение следует напомнить, что вещества макроскопически электронейтральны, т.е. сумма положительных и отрицательных микрозарядов равна.

В металлических веществах положительные ионы связываются находящимися между ними электронами, электрическими силами. Положения электронов в металле не фиксированы. Электрические силы между положительными ионами в металлах центрально-симметричные, поэтому они относительно плотные, пластичные и низкоплав-

кие. Металлическое строение будут иметь все вещества, состоящие из больших ионов и эквивалентных по заряду элементарных электрических частиц с противоположным знаком, если положение последних не фиксировано.

Кроме дисперсионных, электростатических и металлических сил между некоторыми молекулами могут образоваться водородные связи. Водородная связь является частным случаем донорно-акцепторной связи. Акцептором электронов в ней является частично протонизированный атом водорода, а донором – атом, имеющий неподеленную электронную пару.

Водородные связи являются химическими и по характеру находятся между электростатическими и ковалентными. В зависимости от условий, водородные связи между молекулами могут изменяться от слабых и мягких электростатических (диполь-дипольных) до прочных и жестких ковалентных. Водородные связи находятся в антагонистических отношениях с дисперсионными, а с электростатическими, в зависимости от условий, – то в синергических, то в антагонистических отношениях.

В реальных веществах существуют все четыре вида межмолекулярных сил [3]. Для каждого из них в зависимости от природы молекул и условий изменяется от 0 до 1. Если преобладает один вид сил, а тремя другими видами можно пренебречь, то получится один из рассмотренных выше четырех крайних типов веществ. Крайний тип вещества является абстракцией – пределом реального вещества, когда учитывают только один вид межмолекулярных сил, а тремя другими пренебрегают. В молекулярных веществах признают только дисперсионные силы, в атомных – ковалентные, в ионных – электростатические, в металлах – металлические.

В реальных веществах все четыре типа межмолекулярных сил находятся в диалектической взаимосвязи. Все межчастичные силы в конечном счете вызывают агрегацию атомов. Дисперсионные силы вызывают только конденсацию или уплотнение вещества, без создания какой-либо структуры.

Напротив, все другие силы структурируют атомы в агрегаты. Атомы агрегируются в молекулы или в координационные соединения. Образование макромолекул является полимеризацией. Иногда образованию макромолекул предшествует образование микромолекул, которые называют мономерами. Поэтому все полимеризации делятся на атомные и молекулярные. В свою очередь, атомная полимеризация, в зависимости от вида вызвавшей ее силы, может быть ковалентной, ионной и металлической.

В реальных веществах особняком стоят дисперсионные силы. Они в расчете на один атом небольшие, но аддитивные и не зависят от возникновения между атомами других сил. Их стремление к созданию плотных упаковок приводит к образованию невалентных, клатратных соединений (соединений включения) [2, 3]. Клатраты являются представителями надмолекулярных образований, которые определяют соединения, образованные включением молекул одного сорта (гостей) в полости каркаса из молекул другого сорта, или в полость одной большой молекулы (хозяев), без образования какой-либо специфической химической связи между гостем и хозяином.

На основании рассмотренных взаимосвязей между различными силами, действующими в различных веществах, определены особенности поведения воды в тех или иных термодинамических условиях.

**Строение жидкой воды.** Воде и ее свойствам посвящено большое число исследований [1, 4, 5]. Хорошо изучены: водяной пар, подробнейшим образом элементарная частица водяного пара, называемая молекулой воды ( $H_2O$ ), многочисленные полиморфные модификации твердой воды. Жидкая вода, несмотря на огромные усилия естествоиспытателей, исследована неудовлетворительно.

В некоторой степени жидкая вода обладает свойствами всех четырех крайних типов веществ [1], и с изменением условий меняется соотношение между этими свойствами с выдвижением тех или других на передний план.

- Между молекулами воды, как и между любыми частицами, действует дисперсионная сила. Но, если бы действовала она одна, вода имела бы плотность 1800-2000 кг/м<sup>3</sup> и вела бы себя подобно другим веществам, близким к ней по молекулярной массе: метану, этану, кислороду, азоту, окиси углерода, аргону и др.

- Атомы кислорода и водорода сильно различаются по электроотрицательности (3,5 и 2,1), поэтому химическая связь между ними полярна. В результате этого между молекулами воды действуют электростатические силы.

- Молекула воды может дать четыре водородные связи. Поскольку водородные связи химические, то при полной их реализации вода полимеризуется (лед). Наличие в воде водородных связей придает ей свойства атомного вещества.

- С увеличением диэлектрической проницаемости среды полярность химических связей возрастает. При растворении солей в воде диэлектрическая проницаемость повышается, что ведет к увеличению степени электролитической диссоциации ( $2H_2O = H_3O^+ + OH^-$ ). Электролитическая диссоциация придает воде свойства ионных веществ.

- Наконец, в жидкой воде имеется некоторое количество свободных протонов ( $H_2O = H^+ + OH^-$ ), являющихся положительными элементарными электрическими зарядами. Концентрация свободных протонов возрастает при подкислении воды, с увеличением полярности связи «O—H» и с повышением давления. Электропроводность кислот и щелочей показывает, что положение протонов в воде не фиксировано – они могут свободно мигрировать в объеме. Наличие свободных элементарных электрических зарядов придает веществу металлические свойства. У чистой жидкой воды в обычных условиях ионные и металлические свойства выражены слабо, но в некоторых растворах и экстремальных условиях проявление их становится существенным.

Особое влияние на строение и свойства воды оказывают водородные связи. Поэтому остановимся на их поведении подробнее.

Прочность, жесткость и направленность водородных связей прямо пропорциональны друг другу [1, 4]. Например, отклонение от оптимального угла между связями ослабляет их и делает более гибкими (размягчает). Уменьшение прочности связей ведет к их размягчению и ухудшению пространственной фиксации, искривление связей ослабляет и ухудшает их направленность. Направленность водородных связей приводит к структурированию воды, что разрыхляет упаковку атомов и ослабляет дисперсионные связи. С другой стороны, дисперсионные связи, уплотняя упаковку атомов, мешают оптимальной для образования водородных связей ориентации молекул. Электростатические силы между молекулами воды способствуют оптимальной взаимной их ориентации, необходимой для образования водородных связей. Тепловое движение мешает образованию водородных связей. Таким образом, в чистой воде образованию водородных связей помогают электростатические силы, а мешают дисперсионные силы и тепловое движение. Образование водородной связи начинается с электростатического взаимодействия. Электростатическая связь при приближении молекул возникает мгновенно и не требует при этом от них жесткой взаимной ориентации. Водородная связь, как химическая, образуется во времени, требует предварительной активации и жесткой взаимной ориентации связываемых ею частиц.

Из четырех водородных связей, которые может реализовать молекула воды,最难的 all the others to form the first, as it requires activation of the molecule. Molecules with one hydrogen bond already have activated, so the subsequent bonds form more easily. Since a water molecule forms hydrogen bonds with different neighbors, each molecule is activated by four neighbors. As a result, the structuring of water begins at one point and spreads throughout the volume like a avalanche, similar to a branched chain reaction.

Если бы в воде полностью реализовались все водородные связи, то она, во-

первых, затвердела бы, во-вторых, увеличилась в объеме (разрыхлилась). Дисперсионные силы и тепловое движение этого не позволяют. Жидкая вода плотнее твердой. Это означает, что дисперсионные силы и тепловое движение не дают полностью реализоваться водородным связям. Компромисс между дисперсионными и водородными связями можно разрешить двояко: либо частично реализовать все водородные связи, либо полностью реализовать часть водородных связей. В первом случае дисперсионные связи реализуются за счет искривления слабых водородных связей, во втором – заполнением пустот свободными молекулами воды.

В связи с этим жидкую воду делят на полимерную и мономерную части. В полимерной части молекулы воды объединены между собой полноценными водородными связями в ажурную трехмерную сетку. Чтобы эту сетку не разрушили дисперсионные силы, полости в ней заполнены молекулами мономерной части воды. У полимерной части воды реализованы и водородные и дисперсионные связи; у мономерной – только дисперсионные. Энергия полимерной воды ниже мономерной, и молекулы из полостей стремятся перейти в сетку, что и происходит при удобном случае. Однако при этом уменьшается степень заполнения полостей, а дисперсионные силы переводят эквивалентное количество воды из полимерного состояния в мономерное. Таким образом, действия водородных и дисперсионных связей в жидкой воде на макроскопическом уровне компенсируются, а на микроскопическом уровне между ними идет непрерывная борьба: водородные связи разрушают дисперсионные, а дисперсионные – водородные. В результате этой борьбы непрерывно происходит полимеризация и деполимеризация, что обуславливает текучесть, диффузию, электропроводность и все остальные свойства воды. Нагревание смещает это равновесие в пользу деполимеризации.

Таким образом, чистая вода является раствором внедрения, только в нем и хозяином и гостем служит сама вода: хозяином – полимерная часть, гостем – мономерная. Молекулы воды являются плохим наполните-

телем полостей в водной сетке по двум причинам: 1) из-за полярности они определенным образом взаимно ориентируются и не могут плотно упаковаться; 2) из-за способности к образованию водородных связей рвут водную сетку. Поэтому при положительных температурах водная сетка оказывается непрочной, а вода текучей.

Замена в полостях водной сетки молекул воды на соответствующие по размеру молекулы углеводородов, за счет устранения разрушающего действия дисперсионных и химических сил, так упрочняет сетку, что она становится жесткой, а вода твердой. Примером являются газогидраты.

В случае образования водой соединений включений (газовые гидраты и т.п.), взаимодействия с атомами Si, Al, Fe, Cr и других элементов имеет место *гидратная полимеризация*. Гидратный полимер возникает в результате возрастания у воды полярности валентных связей. По мере увеличения полярности химических связей в воде поделенные электронные пары приближаются к атомам кислорода, а по мере увеличения прочности водородных связей неподеленные электронные пары удаляются от атома кислорода. Когда состояние всех четырех электронных пар атома кислорода выравнивается, происходит  $sp^3$ -гибридизация их орбиталей. При этом свойства водородных и валентных связей становятся одинаковыми, а между ними образуется прочная гидратная связь ( $O^{2-} - H^{+1} - O^{2-}$ ). Благодаря этому в воде образуется прочная жесткая тетраэдрическая сетка из ионов кислорода, каждый из которых связан с четырьмя соседними гидратными связями.

В результате вода превращается в жесткое твердое тело. Такое затвердевание воды мы называем гидратной полимеризацией. Гидратный полимер похож на атомное тело, так как его элементарными частицами являются атомы, скрепленные прочными и жесткими химическими связями, на ионное тело (атомы ионизированы и связаны электростатическими силами), на металлическое тело (протон является элементарной электрической частицей). Поэтому гидратная полимеризация – нечто среднее между атомной, ионной и металлической полимеризациями. Простейшим и наименее прочным гидратным полимером является обычный лед. В нем полной гибридизации валентных и водородных связей нет, потому что из-за отсутствия молекул наполнителей полностью не устранено действие дисперсионных связей. Водородные связи усилены только ослаблением теплового движения. Поэтому структура обычного льда, хотя и тетраэдрическая, но не идеально симметрична, как в алмазе, а несколько искажена дисперсионными силами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во Московского университета, 1987.
2. Крамер Ф. Соединения включения. М.: Мир, 1958.
3. Некрасов Б.В. Курс общей химии. М.: Химия, 1972.
4. Эйзенберг Д. Структура и свойства воды / Д.Эйзенберг, В.Кауцман. Л.: Гидрометеоиздат, 1975.
5. Эрдее-Груз Т. Явление переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976.