**Структура жидкой воды**

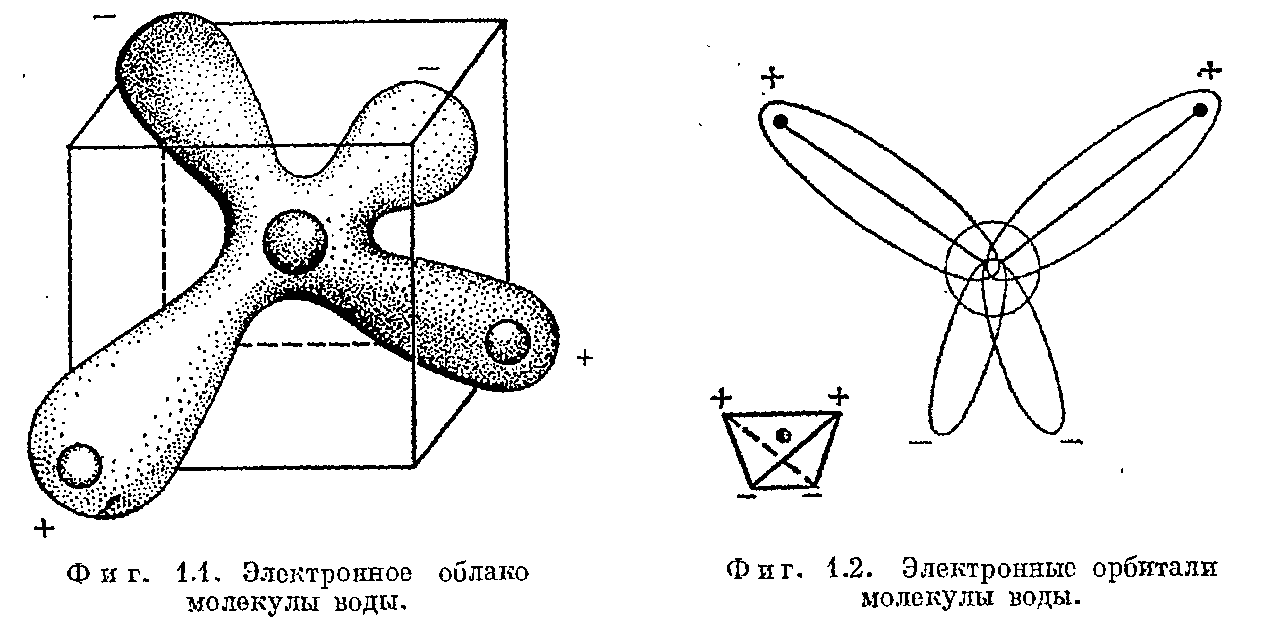
1. **ВВЕДЕНИЕ**

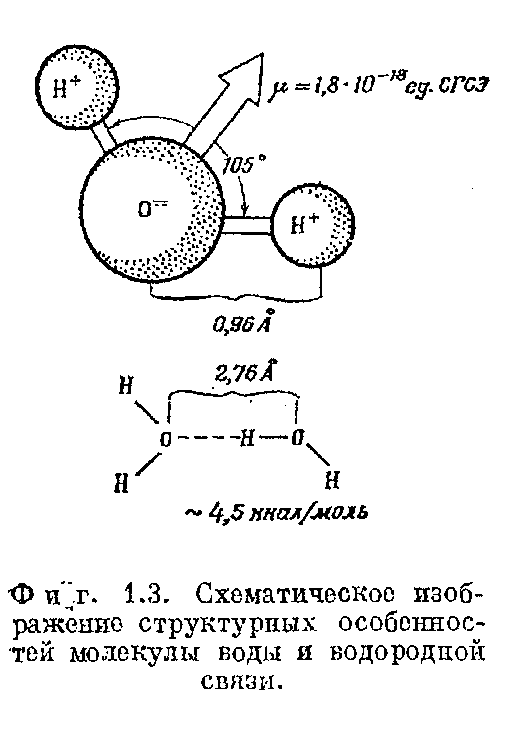
Океаны состоят из воды. Как ни странно, но эта главная общеизвестная истина океанографии, по-видимому, часто ускользала от внимания океанoграфов. Химическая океанoграфия занималась в большинстве случаев относительно второстепенными проблемами и явно пренебрегала наиболее фундаментальной проблемой структурой и физической химией жидкой воды водных растворов электролитов. Автор надеется, что предлагаемая работа исправит этот недостаток, детальное исследование именно того, что представляет собой морская вода на молекулярном уровне и что происходит с ней под микроскопом, явится первым шагом на пути превращения океанографии в точную аналитическую науку

1. **МОЛЕКУЛА ВОДЫ**

Наши представления о форме молекулы воды основываются главным образом на исследовании ее газообразного состояния. Однако, нет основания полагать, что в жидкости структура молекулы существенно иная.

С современных позиций электронное облако молекулы воды имеет вид усеченного четырехлопастноговaнтa, который может быть размещен в неправильном кубе. Атом кислорода оказывается при этом в центре, а два aтoмаводорода - в противоположных углах одной из граней куба (фиг. 1.1). Угол Н-О-Н составляет 104˚31ˊ, а не 109,5 ˚С, как в правильном тетраэдре. Два из восьми электронов атома кислорода находятся вблизи его ядра, два других связаны с атомами водорода, а две не поделенные пары электронов образуют ветви, протягивающиеся к противоположным углам той грани куба, которая находится против грани, занятой атомами водорода.Эти ветви злeктронного облака представляют для нас особый интерес. Так как, являясь областями сосредоточения отрицательных зарядов, они притягивают положительно заряженные атомы водорода соседних молекул и обеспечивают связь между молекулами воды. Расстояние О -Н для молекулы воды в газовой фазе составляет 0,9568 Аи несколько увеличивается во льду , достигая 0,99 А. Спектроскопию воды изучал Герцберг [35],а мулликен[54], Леннард-Джонс и Попл [48] для выяснения ее электронной структуры применили метод молекулярных орбиталей. Более точно, чем с помощью электронноrо облака( фиг.1.1), молекулу воды можно изобразить в виде электронных орбиталей (фиг. 1.2). В свободном атоме кислорода электронная конфигурация L-слоя такова(2s)2 (2pz)2 (2py) (2px); при этом плотность заряда (2s)2 пары электронов распределена около внутренней электронной оболочки, а плотность заряда(2pz)2, 2py и 2px электронов распределяется симметрично около взаимно перпендикулярных осей у и z. При связании двух атомов водорода 2py-2px-орбиталями угол 90˚ увеличивается в следствии электростатистического отталкивания, и это возмущение приводит к увеличению гибридизации. Валентный уголок, соответствующий минимуму потенциальной энергии молекулы, при участии s-электронов в валентном электронном состоянии, как и угол между осями, проходящими через максимальную плотность заряда, увеличивается. Гибридизация р- и s-состояний также благоприятствует перераспределению заряда на двух неподеленных парах электронов атома кислорода, способствуя и несимметричному удалению от ядра кислорода в сторону от протонов.



Не смотря на то что углы связаны и расстояния в молекуле воды хорошо известны, вопрос о точном распределении заряда остается не вполне решенным. Бьерум [6], рассматривая свойства льда используют положительный заряд ядра полностью и полагает, что ядра водорода сильно экранированы, тогда как, на пример Вервей [79] предполагает несколько иное распределение заряда. В любом случае важно, что распределение заряда обусловливает большой дипольный момент молекулы, который составляет 1,84\*10-18ед. СГСЭ. Этот важный параметр, а также угол и длина связи схематически показаны на фиг. 1.3 на сколько важны эти характеристики? Если бы молекулы воды не имели бы отрицательно заряженных ветвей электронного блока и дипломных моментов, они не смогли бы взаимодействовать «океаны». Земли были бы газообразными, и не было бы жизни!

1. **Теории структуры воды**

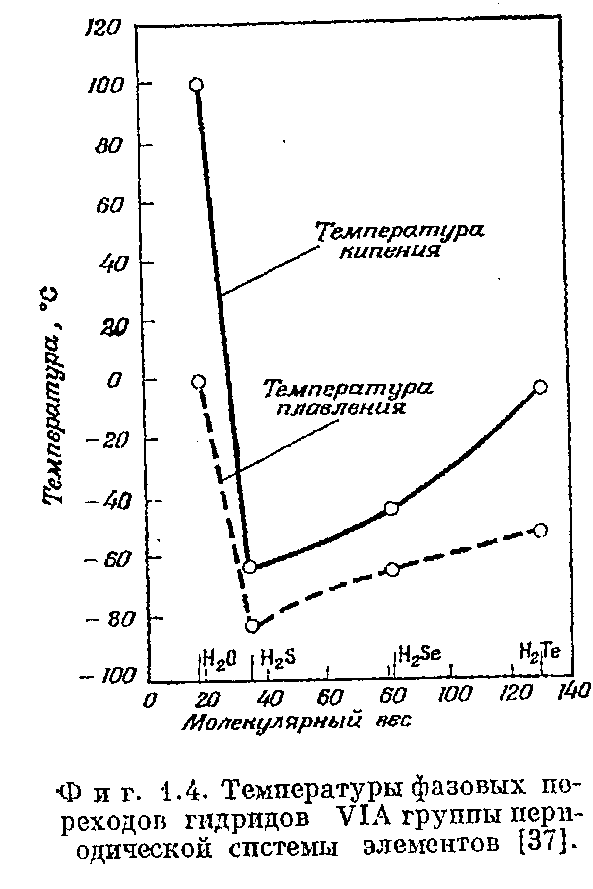
Ранее упоминалось, что жидкая вода аномальная во всех своих физико-химических свойствах. В табл. 1.1 взятой из классической работы «Theoceans» Свердрупа, Джонсона и Флеминга, приводятся некоторые из этих свойств и их значения .

Таблица 1.1

**Аномальные физические свойства жидкой воды по Свердцупу, Джонсону и Флемингу [76]**

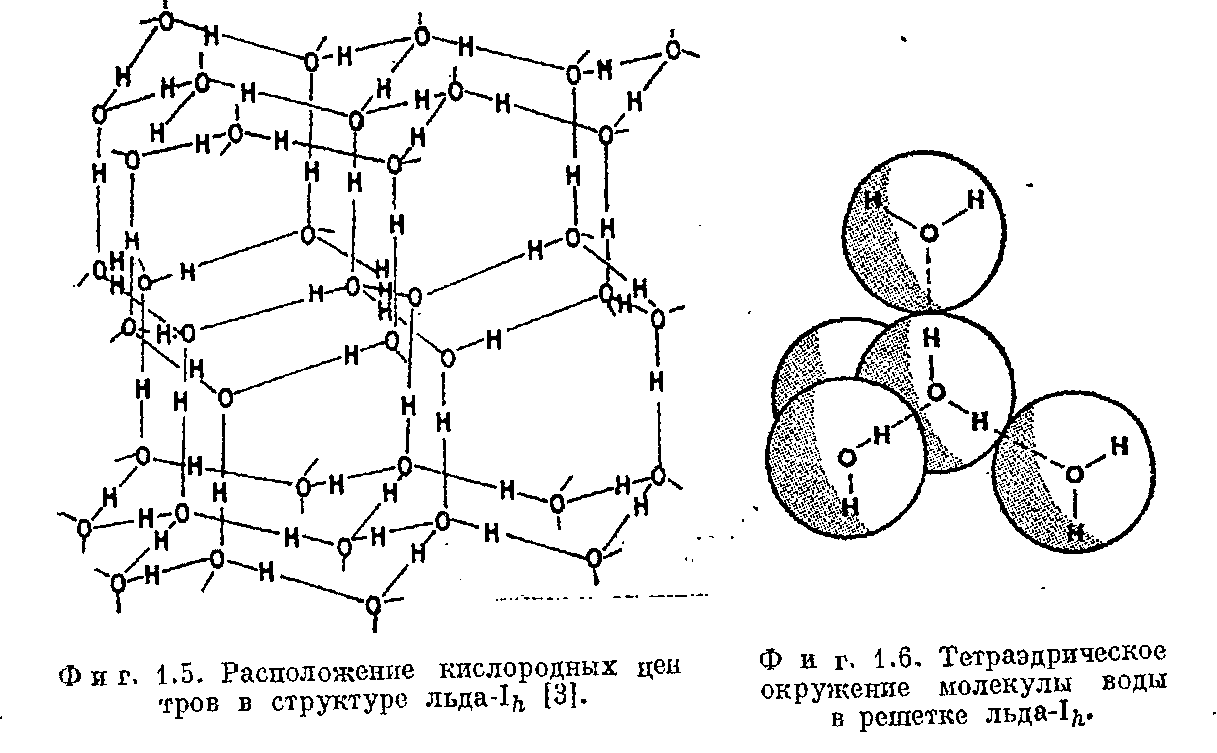
|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Свойства | Сравнение с другими веществами | Роль в физических и биологических явлениях |
| Теплоемкость | Наиболее высокая среди всех твердых и жидких веществ, за исключением NH3 | Уменьшает пределы температурных колебаний; перенос тепла водными течениями очень велик; способствует сохранению постоянной температуры тела |
| Скрытая теплота плавления | Наиболее высокая, за исключением NH3 | Термостатирующий эффект в точке замерзания, обусловленный поглощением или выделением скрытой теплоты |
| Скрытая теплота испарения | Наиболее высокая из всех веществ | Высокое значение скрытой теплоты испарения крайне важно для теплового и водного переноса в атмосфере |
| Тепловое расширение | Температура максимальной плотности уменьшается с повышением солености; для чистой воды равна 4˚С | Для чистой и разбавленной морской воды максимум плотности наблюдается при более высокой температуре, чем температура замерзания; это свойство играет важную роль в регулировании распределения температуры и вертикальной зональности озер |
| Поверхностное натяжение | Наиболее высокое из всех жидкостей | Важно для физиологии клетки; определяет некоторые поверхностные явления, образование и свойства капли |
| Растворяющая способность | Как правило, растворяет большинство веществ и в больших количествах, чем другие жидкости | Явно связывает между собой физические и биологические явления |
| Диэлектрическая постоянная | Для чистой воды – наиболее высокая из всех жидкостей | Имеет наибольшее значение для проведения неорганических растворенных веществ, так как определяет их диссоциацию |
| Электролитическая диссоциация | Очень мала | Нейтральное вещество, но все же содержит Н+ и ОН- ионы |
| Прозрачность | Относительно велика | Сильно поглощает лучистую энергию в инфракрасной и ультрафиолетовой областях; в видимой части спектра отмечается относительно малое избирательное положение, поэтому бесцветна; особенности поглощения важны для физических и биологических явлений |
| Теплопроводность | Наиболее высокая из всех жидкостей | Основную роль играет в процессах малого масштаба, например в тех, которые происходят в живых клетках, но для молекулярных процессов оказывается гораздо важнее, чем вихревая проводимость |

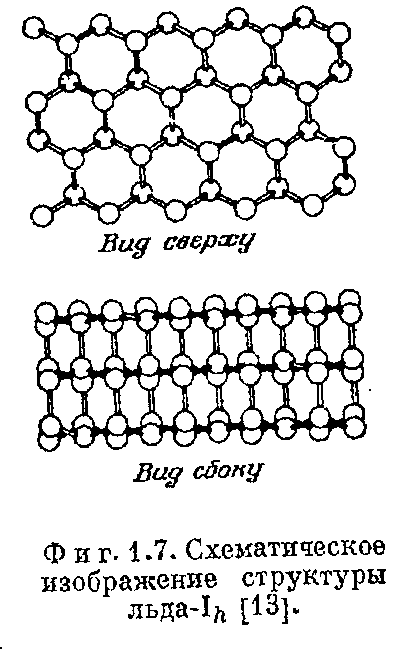
Рассмотрим одно из типичных свойств - температуру при которой происходит фазовый переход. Точки плавления гидридов VIA периодической системы (табл. А. 2 в приложении) возрастают с увеличением молекулярного веса oт H2SкH2Se и H2Тe (фиг. 1.4). Исключение из этого правила составляет Н2О которая имеет наименьший молекулярный вес из указанных соединений и однако не плавится даже при температуре 60˚С- наиболее высокой из точек для других гибридов этой группы. Еще более разительная аномалия отличается для точек кипения. Любое разумное сравнение с соединениями аналогами – воды приводит к выводу, что она должна быть газообразной при комнатной температуре, а вдействительности ее температура кипения более чем 160С и выше, чем следовало бы быть! Несомненно, здесь проявляется нечто необычное. Молекулы воды в жидкости не разъединяются так легко, как должны были бы, что-то препятствует их переходу в пар, и они остаются вместе. Сила, которая связывает молекулы воды, водородная связь, изучена довольно хорошо и будет рассмотрена несколько позднее. Геометрическая конфигурация – способ, по которому молекула воды связаны между собой в жидком состоянии, - представляет особую проблему. Структура жидкой воды неизвестна, хотя существование такой структуры было признано еще в 1884 г. [8] и она являлась предметом интенсивных научных исследований в течении более чем тридцать лет.

Водяной пар не имеет структуры. Он состоит в основном из мономерных молекул воды, редко встречающихся димеров и, видимо, очень редких тримеров. Заряженные ассоциаты типа H9O4+образуются, по-видимому, под действием электрического поля в водяном паре при низких давлениях [1]. В твердом состоянии – в виде льда – вода может быть высокой степени упорядочена; её структура охарактеризована достаточно хорошо и будет описана ниже. Основные трудности вызывает промежуточное жидкое состояние, и здесь мы имеем дело не одной, не с двумя, не с несколькими, а со многими теориями структуры воды, которые продолжают появляться с угрожающей скоростью. Нужно искать выход, и не от того, что эти теории не совершенны, но потому, что эти многие из них удачны. Создавшееся положение было охарактеризовано Френксом и Ивсом [30], которые писали: «Напряженные усилия последних лет привели к нагромождению частично удачных и взаимно исключающих одна другую моделей; вполне вероятно, что, несмотря на имеющиеся затруднения, многие их положения могут быть приняты и в конечном счете сведены воедино». Невозможность определить структуру воды с помощью современных эффективных методов исследования, позволивших разобраться в структуре таких чрезвычайно сложных биомолекул, как ДНК и миоглобин, должным образом предупреждает нас о том, что мы имеем дело с необычно сложной системой. В настоящее время область исследования структуры воды полна неясностей и противоречий. Поэтому следует оговориться, что многое из того, о чем пойдет речь ниже, носит умозрительный и предварительный характер.

Модели структуры жидкой воды разделяются на два типа – в одних теориях структура воды рассматривается, как однородный континуум, в других моделях предполагается существование смеси различных структур, но в обоих случаях в качестве отправной точки используется структура твердого состояния. В соответствии с этим рассмотрим структуру льда-Ih – обычную форму льда, существующую при атмосферном давлении. Структура льда-Ih, как следует из результатов ее изучения методами рентгеноструктурного анализа и дифракции нейтронов [14, 3, 86, 67, 9], представляет собой гексагональную систему (фиг. 1.5), в которой атомы кислорода расположены так же, как атомы кремния в структуре тридимита. Соответствие этих двух решеток играет важную роль при гидратации некоторых силикатных минералов [49]. Каждый атом кислорода в структуре

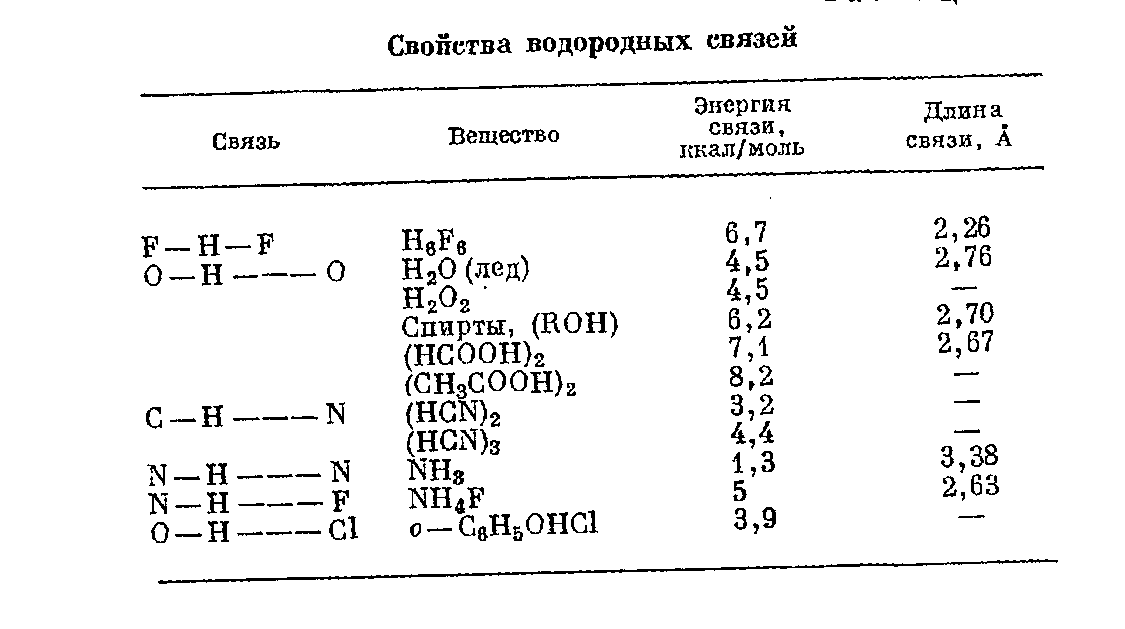
льда связан водородными связями с четырьмя другими атомами кислорода, которые располагаются по тетраэдру на расстоянии 2,76 А от центрального

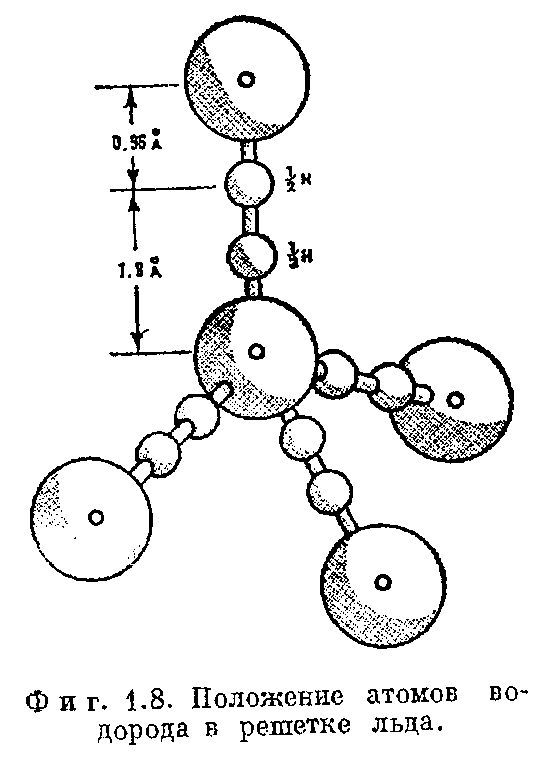


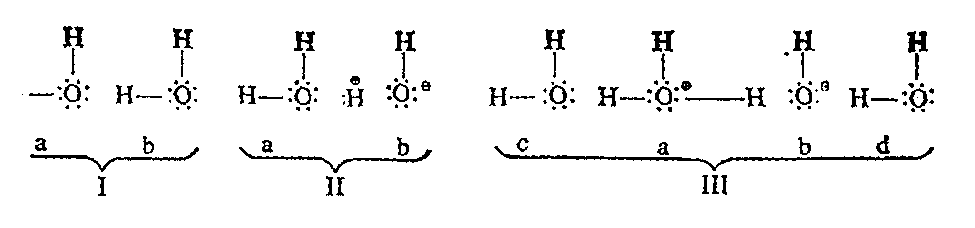
атома кислорода (фиг. 1.6). Атомы водорода находятся на прямой, соединяющей центры атомов кислорода двух соседних молекул воды (эта прямая и является водородной связью), но расположены ближе к одному атому кислорода, чем к другому. Можно представить, что атомы кислорода образуют слоистую сетку изогнутых гексагональных колец, в которой каждый слой зеркально отображает соседний с ним слой. Вероятно, это нагляднее показано на более схематичной фиг. 1.7, чем на фиг. 1.5. Фокс и Мартин [25] рассчитали расстояние между атомами кислорода (r) для льда, основываясь на его плотности при 0˚С, равной 0,9168 г/см3. Принимая во внимание, что тридимитоподобная структура содержит 3√3/8 r3 молекул воды в 1 см3 льда, они получили значение около 2,77 А, хорошо согласующееся с расстоянием 2,76 А, которое было измерено рентгеновским методом в отмеченных выше работах.

По-видимому, мнение большинства авторов заключается в том, что атомы водорода в решетке льда испытывают различные перемещения, и их движения положены в основу современных теорий диэлектрических свойств льда и его проводимости. В то же время измерения методом ядерного магнитного резонанса, проведенные на монокристаллах тяжелого льда (D2O), обнаруживают лишь небольшую амплитуду колебаний атомов водорода и отсутствие тормозящего вращения или переноса атомов водорода [81]. Автор считает, что представление о процессах переноса во льду гораздо более несовершенно, чем нас пытаются убедить некоторые авторы.

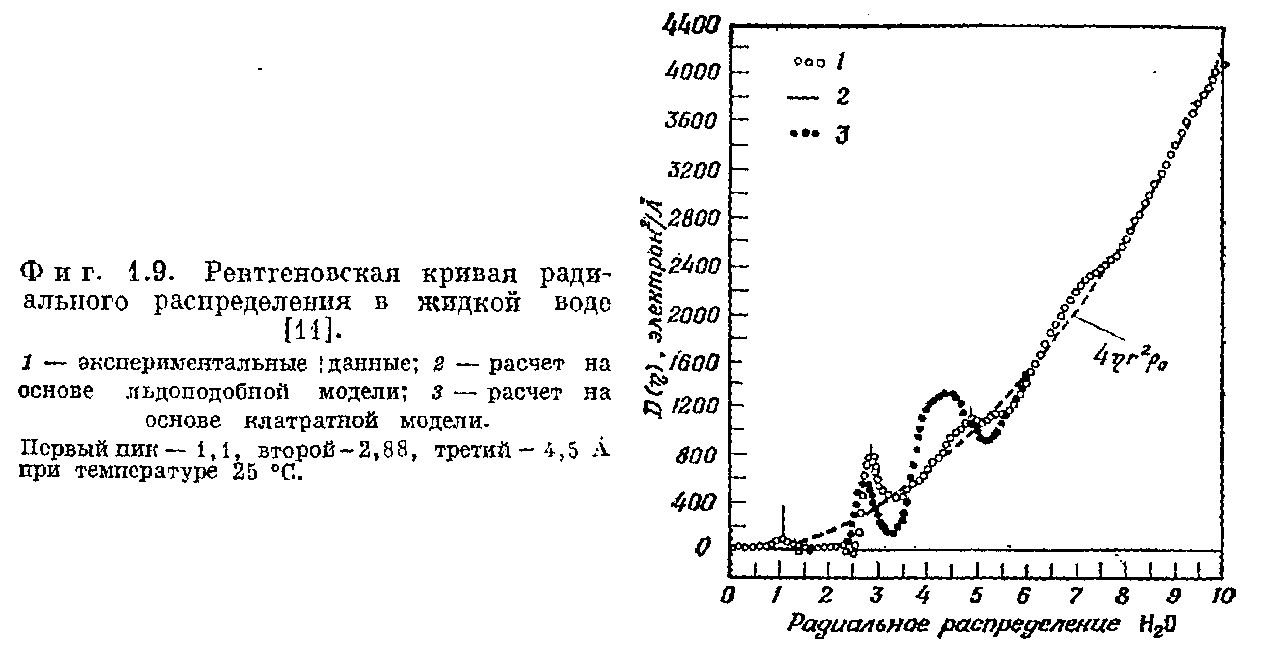
Таблица 1.2



Силой, которая с удивительной прочностью связывает молекулы воды, является водородная связь (фиг. 1.3). Образование связи при помощи атомов водорода свойственно не только воде, но и другим соединениям; некоторые характерные значения силы и длины связей, взятые у Полинга [64], приведены в табл. 1.2. Заметим, что более сильные связи проявляют тенденцию быть и более короткими. Энергия водородной связи занимает промежуточное положение между энергиями связей, которые образованы слабыми вандерваальсовыми силами (около 0,6 ккал/моль), и энергиями типично ионных связей (десятки ккал/моль). С помощью рентгеновских измерений невозможно определить положение атомов водорода в структуре льда. Тем не менее Барнс допустил [3], что они находятся посередине между двумя атомами кислорода. Впоследствии Полинг (1939 г.) выдвинул предположение, что имеются два предпочтительных положения атома водорода между двумя атомами кислорода, на расстоянии около 0,96 А от одного атома кислорода и 1,81 А от другого. При этом атом водорода совершает скачки от одного атома кислорода к другому таким образом, что каждое положение можно считать принадлежащим как бы половине одного атома водорода (фиг. 1.8). Изучение дифракции нейтронов на порошке тяжелого льда D2O [86] подтвердило обоснованность модели Полинга. Сила водородной связи в H2O обусловлена кулоновским взаимодействием полярных молекул и возрастает благодаря увеличению разделения заряда при различных резонансных взаимодействиях, таких, как

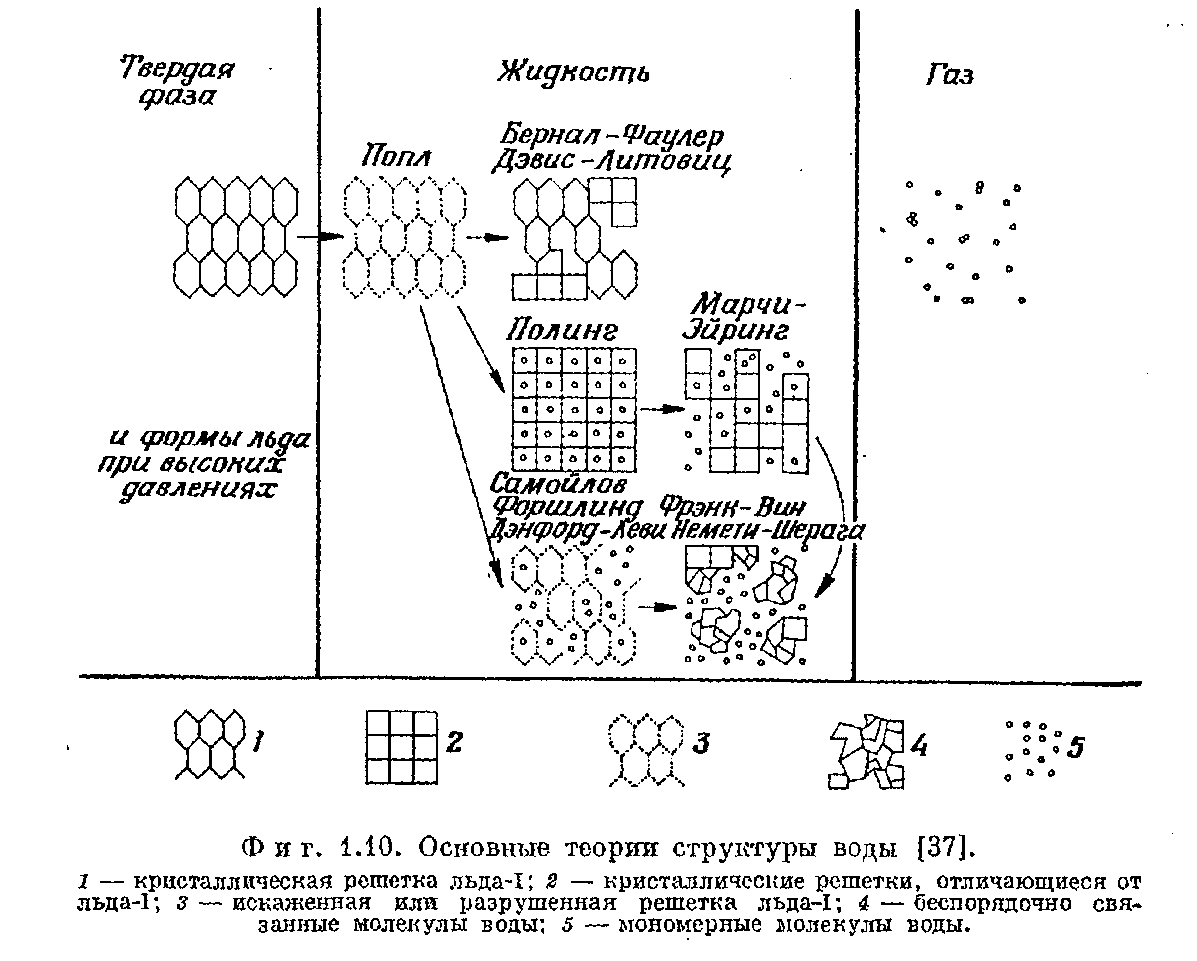


Образование и стабилизация одной связи создает благоприятные условия для возникновения других водородных связей с соседними молекулами воды. Таким образом, водородная связь в известном смысле имеет коллективный характер и структура воды упрочняется в более широкой области.



Возвратимся к вопросу о структуре жидкой воды. После того как мы детально рассмотрели структуру льда-Ih, естественно задать вопрос, что же происходит, когда лед плавится. По-видимому, ответ в первом приближении будет состоять в том, что происходит немногое. Полинг [64] полагает, что малая теплота плавления льда (1,44 ккал/моль) указывает на то, что при плавлении разрывается не более 15% имеющихся во льду водородных связей. Диэлектрическая постоянная вещества зависит в основном от расположения атомов в пространстве и размещения зарядов. Тем не менее аномально высокая диэлектрическая постоянная воды сравнительно мало изменяется при процессах плавления – замерзания, составляя при 0˚С около 74 во льду (при сильной зависимости от частоты, на которой проводятся измерения) и 88 в жидкой воде [15]. Подобным же образом рентгеновская кривая радиального распределения для жидкой воды (фиг. 1.9) свидетельствует о том, что при плавлении в воде сохраняется тетраэдрический порядок в расположении молекул и наблюдается лишь очень небольшое изменение «радиуса» молекулы воды [53,11]. Наконец, рассмотрим такое простое свойство, как плотность жидкой воды.Куб объемом 1 см3 может содержать 1/√32r3плотнейшим образом упакованных сферических частиц с радиусом r, и, если известен молекулярный вес, легко рассчитать плотность «нормальных» жидкостей типа аргона или метана. Однако для жидкой воды, принимая расстояние между центрами молекул 2,9 А, мы получаем плотность 1,7 г/см3, что почти вдвое превышает ее действительную плотность [70]. Таким образом, молекулы в жидкой воде, как и во льду, оказываются неплотно упакованными и имеют от 4 до 5 ближайших соседей [11], а не 12, как при плотнейшей упаковке.

Рассмотрение этих вопросов приводит к представлению о том, что структура жидкой воды очень похожа на структуру льда. Однако, подчеркивая это сходство, не следует забывать об очевидных различиях между жидкостью и твердым веществом. Повышение уровня теплового движения приводит к ослаблению и разрыву связей, а в следствие этого возможно выплавление более «жидкой» структуры (другая возможность будет обсуждаться ниже) или, что также вполне вероятно, некоторые молекулы воды «выплавляются» из этой структуры и становятся более подвижными. В более поздней гипотезе жидкая вода представляется «смесью» двух или более форм, при этом один тип молекул воды связывается в некую льдоподобную решетку, а другие молекулы «свободны» и принадлежат этой решетке. Во время подготовки к печати настоящей работы (1967 г.) состояние таких «свободных» молекул воды служило предметом оживленной дискуссии. В первую очередь пытались выяснить, какая же доля молекул воды является «свободной»? Фолк и Форд [22] не без иронии заметили, что в зависимости от примененного экспериментального метода доля разорванных водородных связей в жидкой воде при 0˚С (параметр, который тесно связан с количеством «свободных» молекул воды), судя по литературным данным, составляет 3-72%. Они приводят эти противоречивые данные в качестве обоснования для отказа от любого типа модели смеси [75]. Но трудности подобного рода не следует считать следствием ошибочности теории; они свидетельствуют лишь о том, что в действительности все не так просто, как представлялось, и в данном частном случае следовало бы выяснить, что же мы подразумеваем под «свободной» водой. Что касается нельдоподобной воды, то, по мнению специалистов, ее спектр в общем аналогичен спектру молекул свободной, газоподобной воды, но при этом из-за размещения одной структурной решетки в другой появляются некоторые особенности наблюдаемого спектра. Пела и другие [66] говорят о несвязанной воде как о «газе». Хотя такое представление может оказаться полезным для формальной схемы, по-видимому, не следует полагать, что свободные молекулы в конденсированной фазе могут вести себя так же, как и молекулы в газовой фазе. В особенности это относится к молекулам воды, которые, как известно, склонны к разнообразным и сильным межмолекулярным взаимодействиям. В жидкости нет такой молекулы воды, которая «забыла» бы о существовании своих соседей [37]. Безусловно, это утверждение не относится к парообразным молекулам воды, которые могут присутствовать в жидкости [83]. Однако, когда мы говорим о свободной воде, особые свойства которой видны из рассмотренных примеров, об этом следует постоянно помнить. Существует промежуточная точка зрения «на свободную» воду как на некоторую «нормальную» жидкость, в которой плавают отдельные участки структуры, окруженные мономерными молекулами. Фрэнк и Гуд [29] использовали такую модель для оригинального и достаточно убедительного объяснения свойств вязкого течения жидкой воды. Другие условия, ограничивающие движения свободных молекул воды в жидкости, рассматриваются в теории Самойлова [73]. Предложенная Самойловым модель водной структуры оказала большое влияние на экспериментальные и теоретические исследования советских ученых и способствовала важным достижением в области физической химии



воды и водных растворов. На фиг. 1.10 мы попытались схематически представить некоторые основные разновидности теории структуры воды, включая и теорию Самойлова. Самойлов подчеркивает, что решетка льда, ажурная и содержит внутри каркаса полости, достаточно большие для того, чтобы в них могли разместиться молекулы воды. При плавлении льда его решетка частично разрушается и эти пустоты заполняются молекулами воды, которые совершили трансляционное перемещение в пустоту из прежнего положения равновесия в каркасе. Плотность при плавлении льда вследствие этого увеличивается. Подобная же модель была предложена Форшлиндом [24], который подсчитал, что жидкой фазе при 0˚С несвязанные пустотные молекулы составляют около 16% общего количества молекул воды.

В другом важном типе моделей смеси нельдоподобная вода рассматривается не в качестве «свободной», а как образующая особую структурную форму. Особый интерес среди них представляет теория Бернала и Фаулера [4], появление которой положило начало современным теориям структуры воды. В соответствии со взглядом этих авторов, которые создали свою гипотезу, основываясь на известных в то время данных о рассеянии рентгеновских лучей жидкой водой, процесс плавления льда сопровождается появлением второго типа решетки – воды-II. Вода-II представляет собой структуру типа кварца (фиг. 1.11). Как и в воде-I, имеющей структуру типа льда – тридимита, молекулы в структуре воды-II имеют четверную координацию, но эта структура отличается более высокой плотностью, равной 1,08 г/см3, по сравнению с плотностью 0,91 г/см3 для воды-I. Однако жидкая вода не является простой смесью этих двух форм в обычном понимании; две структурные «формы не являются пространственно разделенными, они повсеместно проникают одна в другую. Жидкость гомогенна, в ней не существует смеси объемов с различными структурами». Позднее Вада [80] опубликовал упрощенную модель смеси, в которой возвратился к представлению о льдоподобном и плотноупакованном состоянии с удельным объемом 0,9334 см3/г. Он рассчитал, что при 0˚С фракция льдоподобной формы воды составляет 0,4 моля.

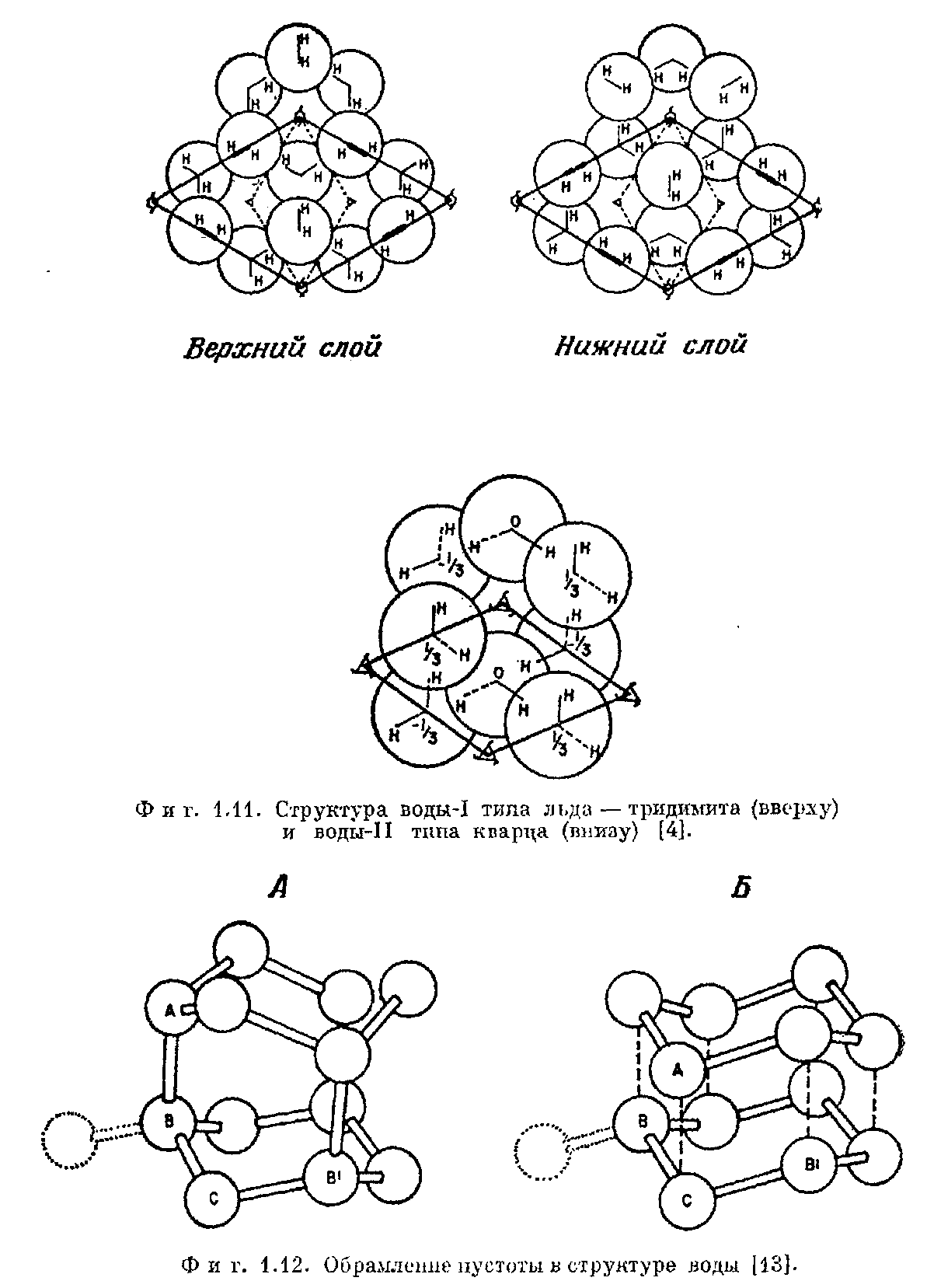
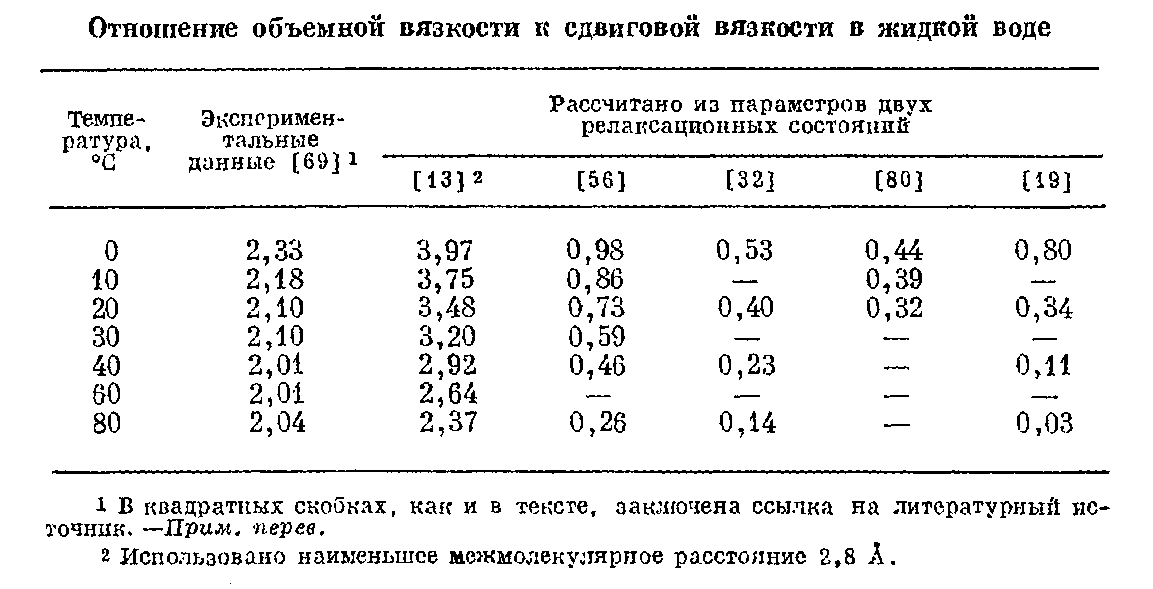
Дэвис и Литовиц [13] заинтересовались структурой воды в связи с исследованием поглощения ею звуковой энергии (этот вопрос специально будет обсуждаться ниже) и предложили еще один вариант смешанной двухструктурной модели (фиг. 1.10). В этой модели обе формы искажены, содержат гексагональные кольца, такие же, как в структуре льда-Ih. Для одного состояния (фиг. 1.12) характерна ажурная упаковка этих колец и длинные водородные связи между ними, в то время как во втором, более плотном состоянии эта структура сжата до такой степени, что в результате образуется плотноупакованная структура, приближающаяся к объемноцентрированной кубической решетке. Наши представления о структуре воды ставят нас перед дилеммой. Действительно, пока не существует удовлетворительного, прямого и однозначного доказательства того, что в жидкой воде имеются некие особые формы кристаллической решетки, которые отличались бы от решетки льда. Тем не менее, если остановится на предложении, что в жидкости существует только решетка льда, становится невозможным объяснение вполне очевидного явления, а именно текучести жидкости. С помощью различных теорий структуры воды исследователи пытаются с легкостью, вызывающей тревогу, объяснить многие свойства воды. Однако некоторые свойства воды эти теории объяснить не могут. Одним из них является текучесть жидкости. Поэтому важным доводом в пользу модели Дэвиса-Литовица служит тот факт, что из этой модели в противоположность некоторым конкурирующим теориям (табл. 1.3) может быть получено более высокое значение для отношении

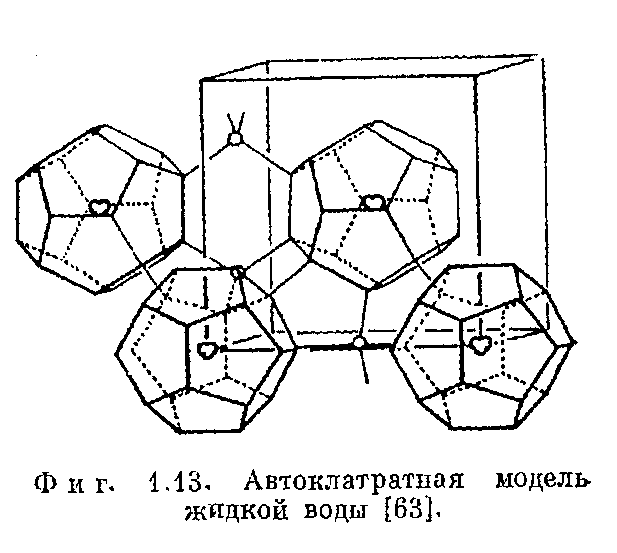
Таблица 1.3

объемной вязкости сдвиговой, близкое к наблюдаемому в действительности. Обсуждая модель Дэвиса-Литовица, Уолл [82] показал, что из чисто геометрических соображений модно ожидать, что в случае нормальных жидкостей кольца могут быть тесно «посажены», а уникальность структуры воды заключается в том, что необходимое условие образование водородных связей приводит к появлению более открытых колец.

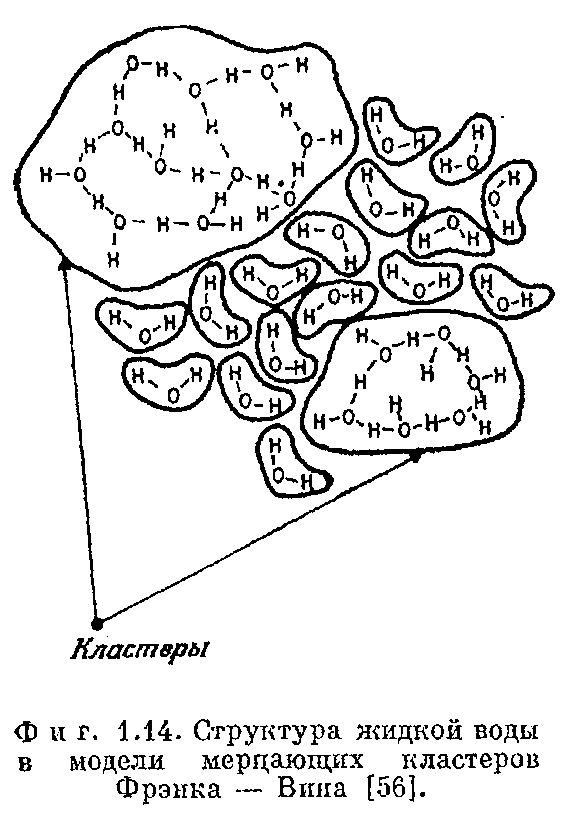
Все рассмотренные модели структуры воды относятся к типу моделей смеси; они предполагают наличие по крайней мере двух форм воды, одна из которых представляет собой квазикристаллическую решетку одного типа, а другая образует решетку второго типа либо является относительно «свободной» или несвязанной водой. Довольно часто в литературе уделяется внимание другой важной категории структурных моделей, которые принципиально отличаются от смешанных. Как уже отмечалось выше, эти модели рассматривают воду как однородный и непрерывный «континуум». В них постулируется, что водородные связи при плавлении льда становятся более гибкими и, несмотря на то что эти связи могут быть изогнуты и перекошены, они не разрываются [71]. В подтверждение своей точки зрения сторонники теории континуума ссылаются на полное отсутствие светорассеяния, которое должно было бы наблюдаться в гетерогенной жидкости [55]. Изучение инфракрасных спектров показывает, что «водородные связи в жидкой воде обусловливают распределение интенсивности поглощения, выражаемое широким, пологим и одиночным пиком, который претерпевает некоторые изменения при повышении температуры» [27]. По мнению этих авторов, полученные результаты «…полностью соответствуют моделям структуры жидкой воды, согласно которым предполагается однородный континуум, и одновременно дают веские доказательства против моделей, в которых рассматриваются структурные «смеси»»[22].

В качестве отправной точки нами использовалась структура льда-Ih. Мы отметили, что при плавлении в структуре воды происходят относительно небольшие изменения. И, хотя несколько рассмотренных моделей в деталях существенно отличаются одна от другой, все они исходят из того, что в жидкой воде остается определенная доля структуры льда или нечто очень похожее на нее. Несмотря на то что процесс плавления изображается достаточно просто, относительно противоположного процесса этого сказать нельзя. Вода не любит замерзать. Затвердевая, она переохлаждается на много градусов ниже точки замерзания. Обычно в лабораторной практике работающей с переохлажденными водными растворами скребет стеклянной палочкой по стенке сосуда, надеясь таким способом вызвать появление мельчайших частичек, которые могли бы по форме и размеру явиться центрами кристаллизации. Но если в воде существуют отдельные участки или сетка льдоподобного вещества, то почему бы это вещество не могло послужить в качестве центров кристаллизации или же поверхности, на которой происходит процесс кристаллизации? На этот вопрос мы можем ответить лишь не весьма убедительными рассуждениями: льдоподобные образования имеют меньший размер, чем минимально необходимый для центров кристаллизации, они могут иметь слишком малое время жизни, наконец, они могут быть покрыты пленкой нельдоподобной структуры. Как уже говорилось, эти доводы не вполне убедительны. Кроме того, как будет указано ниже, частицы электролита в непосредственной близости от них способны упрочнять водную структуру. Если же они в действительности окружены своего рода «айсбергом» молекул воды, то почему же частицы электролита растворяются и концентрируются в чистой жидкой фазе предпочтительнее, чем в кристаллической решетке льда? Твердый раствор электролита во льду может быть получен лишь при замораживании жидкости с достаточной скоростью. До тех пор пока мы не узнаем о процессе замерзания значительно больше, чем нам известно сейчас, представление о существовании в жидкой фазе в заметных количествах льдоподобной структуры типа льда будет вызывать большие сомнения, несмотря на то что оно хорошо объясняет природу других явлений.

К счастью, имеются модели структуры воды другого типа, которые не основаны на утверждении, что в жидкой воде имеется структура именно льда, и теперь мы рассмотрим эти модели. Быть может, наиболее привлекательной теорией жидкой воды является та, которая предложена в последние годы Поллингом [63]. Сотни веществ, коренным образом различающиеся в химическом отношении, применяются при анестезии. Некоторые из этих веществ, например N2, Ar, Xe, в сущности инертны, поэтому маловероятно, чтобы их анестезирующее действие могло быть следствием специфических химических реакций, происходящих в организме. Но даже инертные вещества образуют гидраты типа Xe\*5.75H2O, CHCl3\*17H2O и CHCl2\*2Xe\*17H2O, и Полинг [63], а также Миллер [52] приписывают обезболивающее действие этих веществ образованию микрокристаллов указанных гидратов в мозговых жидкостях. Такие гидраты представляют собой определенные соединения, которые могут быть выделены и идентифицированы. В их клатратных, или клеткоподобных, структурах рассматриваемый атом или молекула размещается внутри каркаса, образованного водородными связями между молекулами воды и по форме напоминающего геодезический купол в Бакминстер-Фуллере. Такие структуры, а вместе с тем и некоторые положения молекулярной теории общей анестезии, оказалось возможным использовать при создании модели структуры жидкой воды [65]. По этой теории жидкая вода представляется автоклатратной структурой; решетка, состоящая из соединенных одна с другой многогранных клеток, образована водородными связями между молекулами воды, а в полостях внутри клеток размещены заключенные в них, но не образующие связей молекулы воды (фиг. 1.13).

Автоклатратная теория структуры воды Полинга была количественно развита Фрэнком и Квистом [27]. Образованный двадцатью молекулами воды пентагональный додекаэдр ограничивает незанятую пустоту диаметром 5 А. Кроме того, можно предложить существование другого многогранника, в котором свободное пространство достигает 6 А и более. Такие внутренние пустоты достаточно велики для того, чтобы рассматриваемые молекулы воды могли вращаться достаточно свободно, то есть эти молекулы, не входящие в кристаллическую решетку, следует считать свободными. Расчеты, основанные на этой модели, при использовании нескольких простых предположений « могут привести к удовлетворенному описанию PVT – свойств воды при сверхкритических температурах и давлениях» [27]. В частности, они могут объяснить два наиболее характерных свойства воды – максимум плотности и структурную сжимаемость. Но, как и в случае других, рассмотренных ранее моделей, которые основаны на предположении о том, что вещество призвано некой непрерывной квазикристаллической решеткой, текучесть жидкой воды здесь не находит объяснения. Фрэнк и Квист вышли из затруднений, используя высказанное ранее Фрэнком [28] предположение о мерцании структурного каркаса, постоянно происходящем в текучей жидкости: старые связи исчезают, появляются новые. Однако это предположение одновременно ставит нас перед необходимостью постулировать третье состояние молекул воды или же согласовать между собой первые два состояния, с тем чтобы описать условия существования молекул воды, которые высвободились при разрушении одного квазикристаллического каркаса и еще не успели войти в другой, образующийся заново. Дальнейшее обсуждение этого состояния -III, которые, по мнению самих авторов, является пятном на их модели можно найти в обзорной работе [84].

Марчи и Эйринг [50] предложили важную теорию структуры воды и рассмотрели структурную модель, которая, по мнению этих авторов, « качественно похожа на более ранние модели Самойлова, Полинга и Денфорда-Леви». При плавлении льда его структура примерно на 20% замещается более плотной формой льда, которая все же сохраняет правильную тетраэдрическую решетку, образованную водородными связями и, вероятно, напоминающую лед -III – твердую фазу, образующуюся при высоких давлениях. Пустоты в этой структуре так же увеличиваются и заполняются второй разновидностью молекул воды – вращающимися мономерами, такими же, как в модели Полинга – Фрэнка – Квиста.

Дэнфорд и Леви [11] недавно проверили рентгеноструктурные исследования жидкой воды. Радиальное распределение молекул, которые они наблюдали (фиг. 1.9), соответствует тому, которое было получено в более ранних работах Моргана и Уоррена [53] и Брэнди и Романова [7]. Полученные ими результаты не подтвердили предложения Полинга о существовании в жидкой воде структуры, состоящий из пентагональных додекаэдров. Они подтвердили модель, подобную модели Самойлова, в которой рассматривается разрушительный льдоподный каркас и межузловые молекулы воды. Неудача, которую претерпела клатратная модель при изучении радиального распределения молекул в воде, несколько озадачивает, но не отвергает ее полностью. Не смотря на то, что при обычных условиях клатратная структура, по-видимому, присутствует в слишком малых количествах чтобы повлиять на радиальное распределение рентгентновских лучей, она тем не менее может быть ответственна за так называемые тепловые аномалии, проявляющиеся в свойствах воды при температурах около 30-40С [29,27,16]. Она может быть так же преобладающей структурной формой в некоторых участках жидкости, например, примыкающих к поверхностям раздела или к гидрофобным ионам, или к отдельным участкам макромолекул [17, 43]. К этой возможности мы вернемся в гл.3,11 и 12.

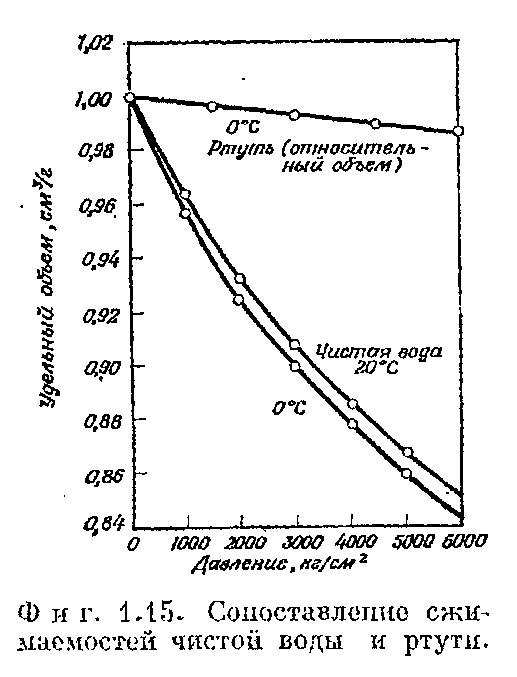
В настоящее время, по-видимому, у каждого исследователя есть своя излюбленная модель структуры воды (и, конечно, достаточно большие возможности для ее выбора). Автор не является в этом отношении исключением. Модель, которую предпочитает автор и которой мы будем в основном придерживается при изложении материала настоящей книги, - это модель Фрэнка и Вина [28]. В соответствии с ней жидкая вода представляется конгломератом «мерцающих кластеров», состоящих из соединенных водородными связями молекул, плавающих в более или менее «свободной» воде (фиг. 1.14). Эта теория имеет две важные особенности. Во-первых, она не постулирует существования остатков решетки льда-Ih и детально не уточняет, как именно молекулы воды объединяются в кластеры, полностью избегая тем самым обсуждения вопросов о явлениях переохлаждения, замерзания и текучести. Фрэнк и Вин [28] при описании кластеров применят термин «льдоподобность» в кавычках, а Немети и Шерага [56], количественно развившие эту модель, настаивают даже на том, что «…модель не нуждается в предположении о существовании определенной квазикристаллической структуры… Тридимитоподобная постройка обычного льда… является только одной из нескольких возможный, почти равноценных структур… Следует заметить, что модель не исключает возможности образования в кластерах не более неправильных построек…»Немети и Шерага проявляют крайнюю осторожность при описании свободной воды, которая, как мы могли видеть, представляет собой яблоко раздора. Несмотря на то, что авторы употребляют выражение «мономерная несвязанная вода», они достаточно осторожны при ее определении и отмечают, что, хотя водородные связи в некластерной воде разорваны, «каждая молекула участвует в сильных диполь-дипольных и лондоновских взаимодействиях с соседними молекулами».

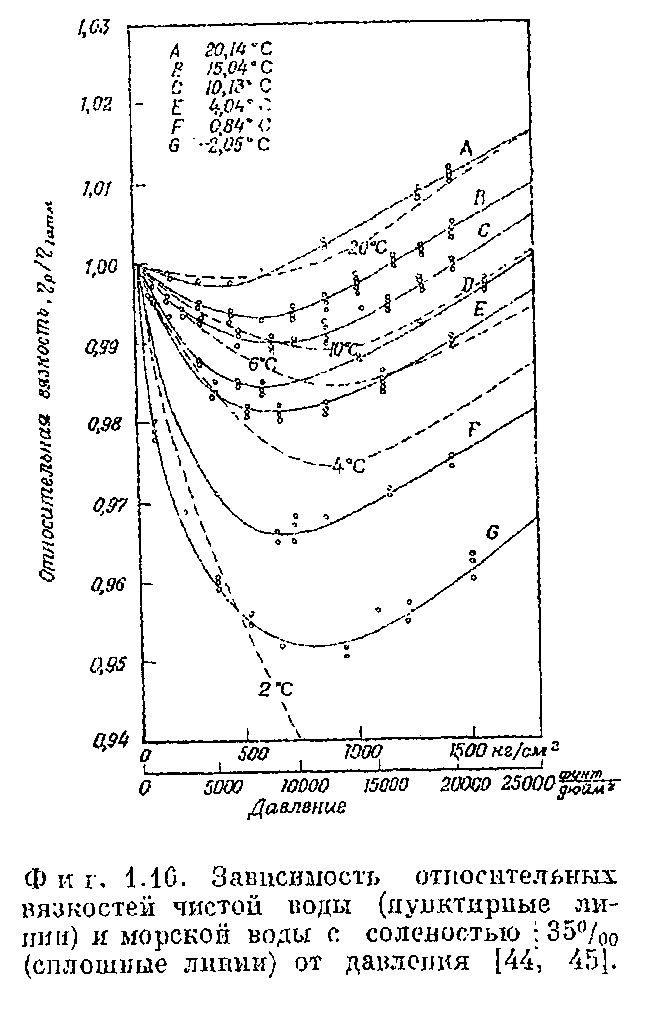
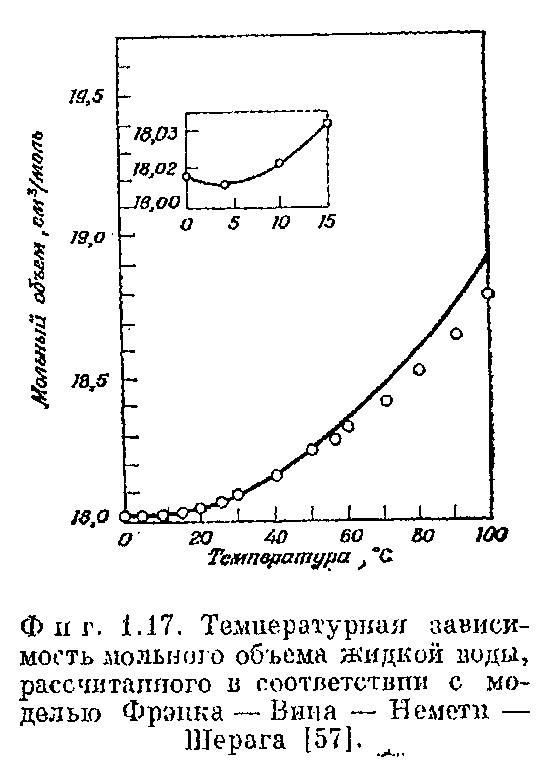
Вторая очень важная особенность модели Фрэнка – Вина – Немети – Шерага заключается в исполнении идеи о мерцающей природе кластеров. Ранее мы видели, что Фрэнк и Квист использовали эту идею при рассмотрении клатратной модели Полинга, с тем чтобы объяснить текучесть жидкой воды. При обсуждении водородной связи мы также отметили, что образование одной связи создает благоприятные условия для возникновения новых связей, и связь как бы распространяет сама себя через соседние молекулы. Таким образом, образование кластера является кооперативным процессом, и поэтому едва ли можно ожидать присутствия в воде димеров, тримеров и других ассоциативных малых размеров, которым отводилась значительная роль в ранних теориях структуры воды [8] и которые недавно вновь пересмотрел Викке [84]. Гераклит высоко оценил бы идею кластеров. Они постоянно существуют в текучей жидкости, непрерывно образуюсь и разрушаясь в соответствии со случайными тепловыми флуктуациями на микроучастке жидкости. Фрэнк и Вин [28] определили время полужизни кластера как 10-10 – 10-11 с, что соответствует времени релаксационных процессов в воде. Не смотря на очень небольшую продолжительность, это время все же в 100-1000 раз больше периода молекулярных колебаний, и поэтому «…достаточно большое, чтобы обеспечить заметное время существования кластеров».

Как же следует поступить с таким обилием моделей? Если рассматривать их в качественном отношении и с должным вниманием, то, по-видимому, они не будут выглядеть настолько хаотично, как может показаться с первого взгляда. При внимательном и достаточно полном их рассмотрении можно прийти к выводу, что большинство современных дискуссий посвящено скорее смысловым расхождением, чем действительным разногласиям. Ни одна из теорий не является вполне неудовлетворенной, и ни одна из них не лишена истины. Любое направление может быть, хотя бы частично, использовано для выяснения сущности рассматриваемой чрезвычайно сложной физико-химической системы. Едва ли стоило бы пытаться преодолеть имеющиеся трудности, если бы преодоление некоторых из них не было особенно заманчивым для физической химии океанских глубин. Аристотель однажды заметил, что добродетель связана с преодолением препятствий. Большинство истинных ученых скорее предпочтут внести свой хотя бы небольшой вклад в решении большой проблемы, чем ограничится одной маленькой задачей.

1. **Влияние давления и температуры на структуру чистой воды**

Влияние наложенного гидростатического давления на структуру чистой жидкой воды, по-видимому, является более простым вопросом, чем влияние температуры, поэтому вначале обсудим первую проблему. Кластеры Фрэнка-Вина имеют меньшую плотность, чем плотность свободной воды, в которую они погружены. Принцип Ле-Шетелье, имеющий, как известно, общее значение, гласит, что, если система выведена из равновесия, происходящие в ней изменения направлены таким образом, чтобы компенсировать внешнее воздействие и свести к минимуму отклонения от равновесия. Применяя этот принцип к воде, можно ожидать, что наложение внешнего давления вызовет появление состояния с меньшим удельным объемом и более рыхлые кластерные постройки будут «растворятся», или «плавится». И действительно, под давлением объем морской воды уменьшается (фиг. 1.4 во введении). Имея в виду существование в воде менее плотных участков, можно предположить, что вода должна обладать большей сжимаемостью, чем другие жидкости. Но оказывается, что это не так. Более того, она менее сжимаема, чем многие простые жидкости. При температуре 0˚С и давлении 25 атм коэффициент сжимаемости воды равен 53\*10-6, тогда как для метанола и этанола он составляет соответственно 79\*10-6 и 96\*10-6 об. ед./атм. Но такое сравнение некорректно по той причине, что между разветвленными молекулами этих спиртов действуют межмолекулярные силы отталкивания, которые оказывают растягивающее действие на жидкость и увеличивают коэффициент сжимаемости спиртов. Эти силы также ответственны за уменьшение (с повышением молекулярного веса) плотности указанных жидкостей, которая составляет 0,796 г/мл для СН3ОН и 0,7893 г/мл для С2Н5ОН. В истинно же «нормальной» жидкости такое молекулярное отталкивание не проявляется, и жидкая ртуть при 0˚С действительно имеет значительно меньший коэффициент сжимаемости, чем вода, а именно 4\*10-6 об.ед./атм. На фиг. 1.15 приведены удельные объемы чистой воды (значения взяты из работы [15]), и для сравнения показан объем жидкой ртути. Вода не только обладает большей сжимаемостью, чем ртуть, но отличается и тем , что зависимость ее удельного объема от давления заметно отклоняется от линейной зависимости. Сопоставления фиг. 1.4 с фиг. 1.15 показывает, что добавка электролита незначительно влияет на сжимаемость воды, но это влияние, несмотря на малую величину, имеет важное значение, и мы более подробно рассмотрим это явление ниже. Однако мы будем разочарованы, если захотим узнать что-либо о структуре воды, изучая зависимость сжимаемости от давления. При температуре около 50˚С наблюдается минимум изотермической сжимаемости воды [47], который может быть объяснен структурными перестройками. Но, хотя этот факт, по-видимому, имеет большое значение для биологии, температура минимума превышает тот уровень, который представляет интерес для океанографии.

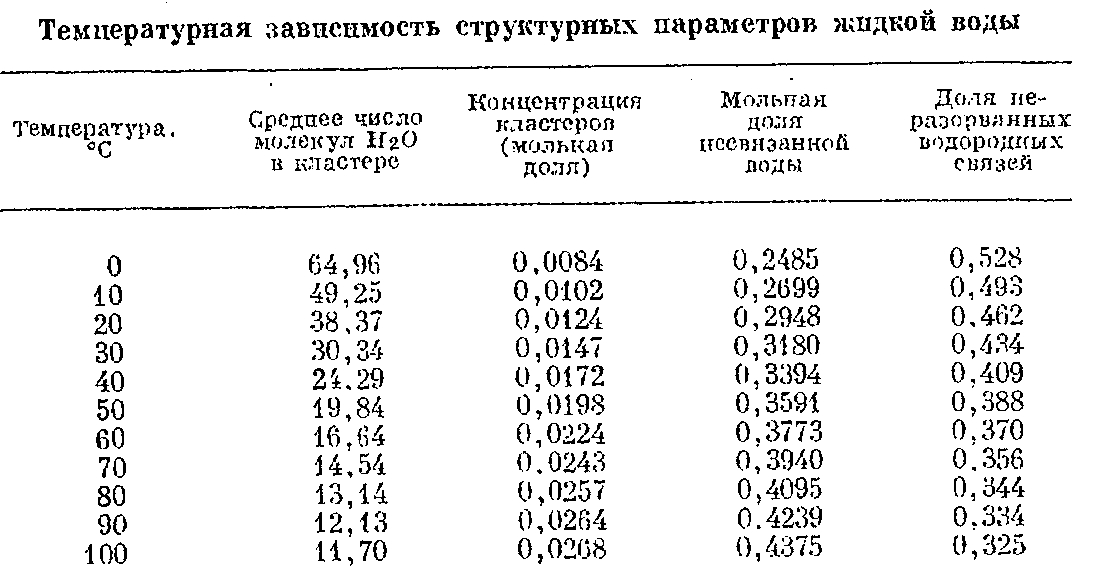
Подвижность молекул в воде должна очень сильно зависеть от степени их связанности и, следовательно, также от прочности структуры жидкости. Поэтому можно предположить, что изучение вязкости будет полезно для выяснения степени структурированности жидкости. И это предположение оказывается верным. Зависимость вязкости воды от давления проявляет сильную аномальность. Если вязкость «нормальных» жидкостей с увеличением давления повышается, так как молекулы сближаются одна с другой и их движение затрудняется, то вязкость чистой воды или морской воды с соленостью 35‰ (соответственно пунктирные и сплошные кривые на фиг. 1.16) по сравнению со значениями вязкости этих же жидкостей при одной атмосфере с ростом нагрузки сначала уменьшается, затем проходит через минимум и только потом возрастает, как в «нормальном» случае [10, 5, 44, 45]. Повышение температуры, как и увеличение концентрации электролитов, приводит к уменьшению глубины этого минимума (фиг. 1.16). При давления более 1000 атм относительная вязкость ηp/ηатм с ростом давления повышается, как и должно быть в случае «нормальной» жидкости. К сожалению, очень специфические молекулярные взаимодействия, сильно зависящие от молекулярной структуры, играют важную роль во влиянии давления на вязкие свойства жидкостей, и поэтому мы не можем сравнить поведение воды непосредственно с поведением простых жидкостей. При 20˚С и давлении выше 1500 атм барометрический коэффициент относительной вязкости Δ(ηp/ηатм)/ΔР почти равен, но противоположен по знаку барометрическому коэффициенту относительно объема Δ(VP/V1атм)ΔР. Таким образом, вязкость зависит от давления так же, как обратная величина относительного объема [44]. Этот вывод мог бы оказаться случайным, если бы не было указания на то, что при давлениях около 1000-1500 атм кластеры Фрэнка – Вина, находящиеся в жидкой воде, исчезают и вода превращается в простую, неассоциированную, «нормальную» жидкость.

Насколько известно автору, только недавно была предпринята попытка обработать данные о вязких свойствах жидкой воды при высоких давлениях на основе теории структуры воды применении к теории определяющих структур [46, 20]. Сторонники этого подхода использовали старые экспериментальные данные, полученные Бриджменом для зависимости ηp/ηатмот Р при 0˚С, но, к счастью, хорошо характеризующиеся с данными наиболее современных измерений (результаты, полученные при более высоких температурах, не совпадают [44]). Поэтому проведенное в указанных работах сопоставление теоретических и экспериментальных кривых имеет хорошую основу. Авторы объясняют существование минимума одновременным действием двух процессов – уменьшением мольной доли кластеров и сжатием пустот. Автор настоящей книги рад отметить, что идеи Фрэнкса и Гуда [29] и Фрэнка – Вина – Немети – Шерага нашли свое применение в решении вопроса о вязких свойствах воды при высоких давлениях.

Теперь вернемся к вопросу о влиянии температуры на структуру чистой жидкой воды. Наиболее очевидным аномальным явлением, требующим объяснения , является максимум плотности воды при температуре около 4˚С (или минимума удельного и мольного объемов, фиг. 1.17). Важное значение этой аномалии не избежало внимания теоретиков, и сторонники разных моделей прилагают все усилия, чтобы так или иначе доказать, что именно их модель предполагает существование указанной аномалии. Следовательно, количественное совпадение теоретических и экспериментальных кривых зависимости Р-Т не может быть использовано для оценки правильности той или иной теории – все они или действительно соответствуют истинному положению вещей, или же приведены в соответствие с ним. Особенное хорошее совпадение теоретических и экспериментальных кривых получено в работах ряда исследований [46, 57]. Структура тяжелой воды D2O несколько прочнее структуры H2O, хотя она и более чувствительна к взаимодействию температуры [77], и вследствие этого температура максимальной плотности при переходе от H2O к D2Oвозрастает от 4˚ до 11˚С. Авторы этой работы показали, что наблюдаемый сдвиг максимума вытекает из особенных ими теоретических положений. Следует отметить, что температура максимальной плотности H2O уменьшается при увеличении давления или при давлении электролитов.

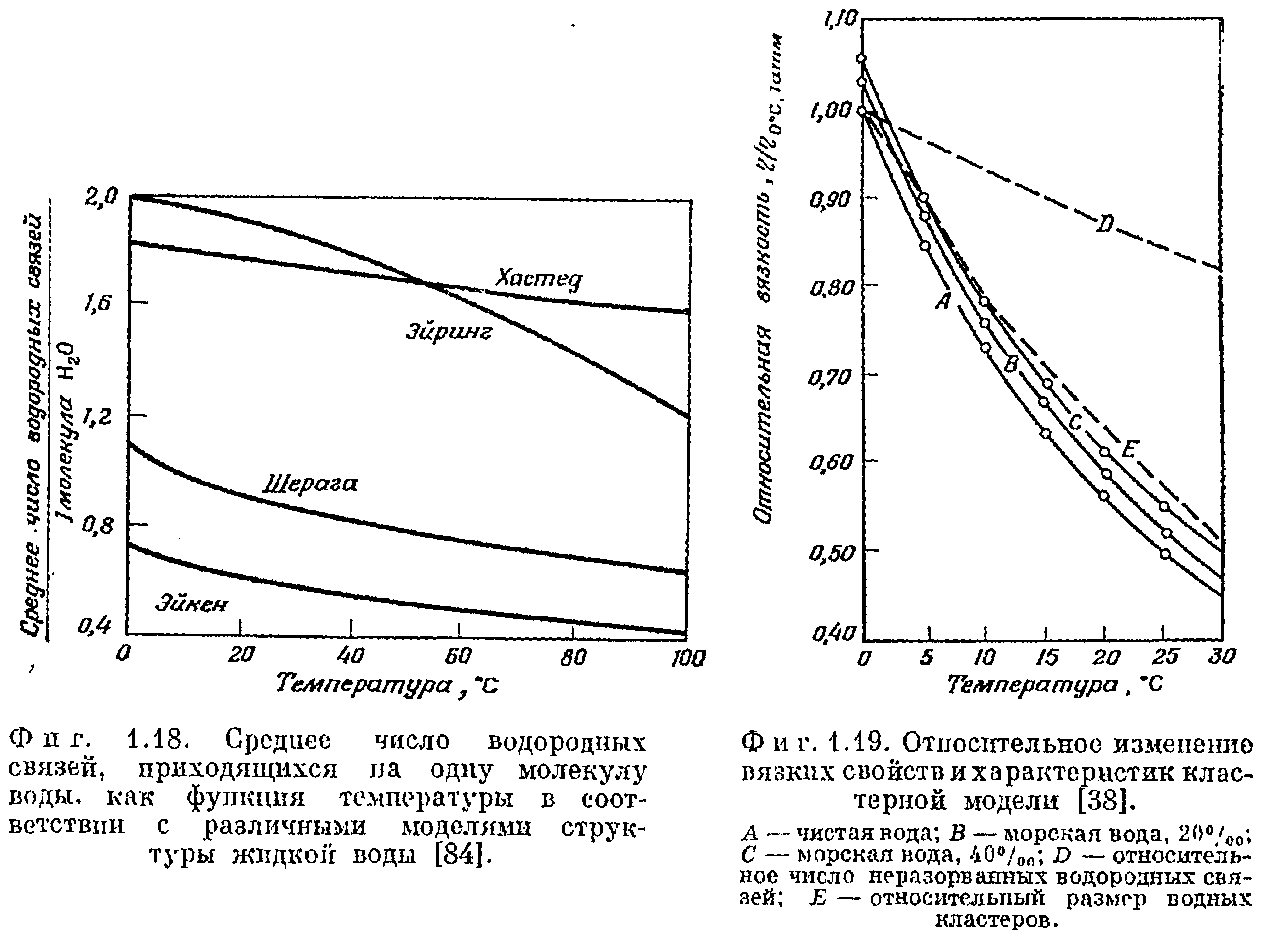
В классической теории структуры воды, созданной Берналом и Фаулером [4], существование максимума плотности при 4˚С объясняется тем, что выше этой температуры преобладающая менее плотная (тридемитоподобная) вода-Iзаменяется более плотной (кварцеподобная) водой-II,которая становится основной формой структуры. Немети и Шерага [56] предложили более изящное объяснения появления максимума при 4˚С;

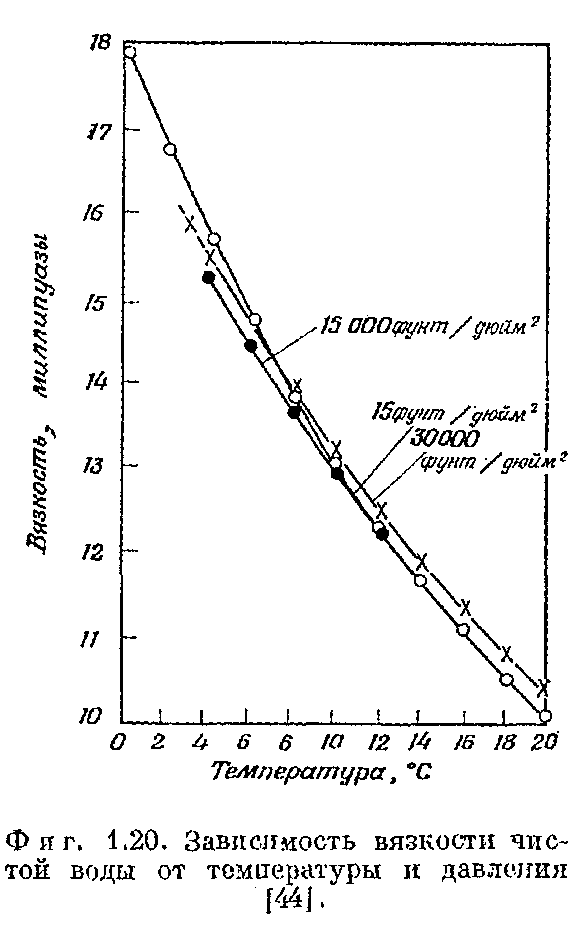
Таблица 1.4

он возникает просто при наложении двух процессов – увеличения плотности вследствие разрушения кластеров и ее уменьшения из-за обычного термического расширения. Недавно автором этой книги были высказаны некоторые сомнения по поводу такого толкования; оно может оказаться слишком простым. Вблизи 4˚С появляются тревожные признаки сложных явлений. Например, для энергетических свойств ионного переноса в морской воде (электропроводности) также обнаруживается максимум вблизи 4˚С [39, 40, 41], но для энергетических характеристик водного переноса (вязкого течения) максимум не обнаруживается, если не приложено давление [42, 44], а наклон кривой зависимости ηp/ηатмот Т при температуре около 4˚С резко изменяется. Это трудно объяснимые факты побудили автора настоящей книги выдвинуть ряд возражений против представления об определенном структурном переходе вблизи рассматриваемой температуры.

Кроме максимума плотности при 4˚С, отклоняется от линейной зависимости в свойствах воды были также обнаружены при других значениях температуры и объяснились структурными переходами высшего порядка, но реальность отмеченных явлений в настоящее время спорна, и мы исключим их из дальнейшего рассмотрения.

Основу количественного анализа модели мерцающих кластеров Фрэнка-Вина, проведенного Немети и Шерага [56], составляет расчет различных структурных параметров воды в интервале температур 0-100˚С (табл. 1.4).кроме параметров, приведенных в табл. 1.4 они рассчитали также температурную зависимость мольных долей пяти разных состояний молекул воды: не образующих связей, образующих одну, две, три связи и тетраэдрически связанных молекул. В табл. 1.4 приведены некоторые очень важные характеристики. Во-первых отмечено, что одновременно с уменьшением размеров кластеров расчет их концентрация. Таким образом, повышение температуры влияет не только на «плавание», или растворение, кластеров, но и на увеличение их числа. Во-вторых, при увеличении температуры от 0 до 100˚С доля неразорванных водородных связей уменьшается всего лишь с 0,528 до 0,325, удивительно мало меняясь во всем интервале между точками плавления и кипения. Другими словами, жидкая вода все еще заметно структурирована даже при температуре кипения.

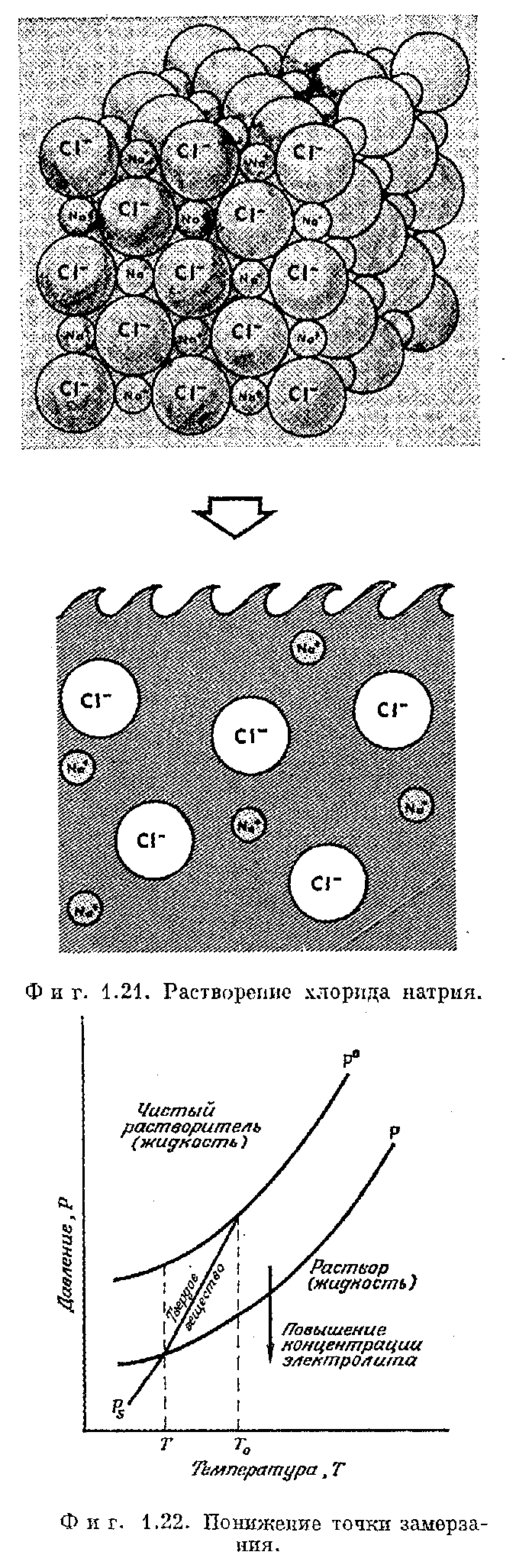
Вопрос о доле разорванных водородных связей и концентрации мономеров в жидкой воде является, как уже отмечалось, темой многих современных дискуссий. Томас, Шерага и Шриер [77] пересчитали данные, приведенные в табл. 1.4, пользуясь несколько иными исходными предпосылками, но получили почти те же результаты. На фиг. 1.18, заимствованной у Викке [84], приведены результаты оценки среднего числа водородных связей на одну молекулу Н2О, полученные на основе различных теорий. Несмотря на то, что эти данные плохо согласуются, очевидно уменьшение степени структурированности воды (или же доли водородных связей) с повышением температуры. Поэтому, даже учитывая вышеизложенное, автор считает возможным доверять данным, приведенным в табл. 1.4. Они не лишены физического смысла и, кроме того, определяемые этими величинамы характеристики процессов переноса в жидкой воде, такие, как электропроводность и вязкость, прекрасно согласуются с соответствующими размерами кластеров (фиг. 1.19) [39. 40. 41]. Таким образом, хотя, по-видимому, никто не знает точно, что означают параметры, приведенные в табл. 1.4, модно почти не сомневаться в том, что они или параметры, пропорциональные им, отражают реальные условия, получаемые в жидкой воде, которые в свою очередь способны привести к интересным феноменологическим выводам.

Выше было показано, что изучение вязкости позволяет понять, как давление влияет на жидкую воду. В дополнение к этому можно сказать, оценка влияние температуры на вязкость (фиг. 1.20) подтверждает уже сделанный вывод: уменьшение вязкости с повышением температуры показывает, что введение тепловой энергии в воду приводит к разрушению участков ее структуры.

1. **Влияние растворенных веществ на структуру воды**

До сих пор наше исследование ограничивалось рассмотрением вопросов о структуре чистой воды и о воздействии различных внешних факторов на эту структуру. Но, как мы хорошо знаем, вода океанов далеко не чистая. Грубо говоря, она представляет собой умеренно концентрированный водный раствор электролитов. Пытаясь понять, что же такое морская вода и как она ведет себя, мы должны будем теперь рассмотреть вопрос о том, как добавление электролитов меняет структуру жидкой воды. И следует заранее сделать предупреждение, что влияние температуры и давления на структуру воды может быть легко сопоставлено с тем действием, которое оказывает присутствие электролита.

Вследствие того что изучение водных растворов электролитов имеет несомненное значение для химической океанографии, этот вопрос будет рассмотрен в следующем порядке. В настоящем разделе мы попытаемся описать (в большинстве случаев качественно) действие добавляемого электролита на структуру воды, используя образные представления, на атомно-молекулярном или микроскопическом уровне. В гл. 2 мы намерены вновь рассмотреть этот вопрос в количественном, термодинамическом, микроскопическом аспекте и дать необходимую основу для практических вычисления изменения свойств морской воды в зависимости от температуры, давления и солености. И наконец, в гл. 3 наше представление дополнится описанием структуры воды вблизи растворенных частиц.

А теперь приготовим «упрощенную» морскую воду. Для приготовления морской воды с концентрацией соли 0,50 *m* (заметим, что концентрация выражена в моляльных, а не молярных единицах) возьмем половину грамм-молекулы, или 29,22 г NaCl, и растворим ее в 1000 г чистой воды. Поступая таким образом, мы можем модулировать любые необычные явления, которые могут явиться ключом к разгадке того, как реальный электролит взаимодействует с реальной водой и изменяет структуру и свойства последней. Растворение электролита в воде сопровождается изменением теплосодержания (или энтальпии). Конкретная величина этого изменения зависит от температуры конечной концентрации растворяемого вещества в образовавшемся растворе. Подробно этот вопрос рассмотрен в следующей главе, здесь же достаточно сказать, что указанном случае поглощается приблизительно 0,6 ккал. Описываемый тепловой эффект может служить доказательством того, что процесс растворения сопровождается образованием и разрушением химических связей. Ионы натрия и хлора, находящиеся в кристаллической решетке твердого NaCl (фиг. 1.21), очень прочно связаны, и наблюдаемое поглощение энергии показывает, что энергия, освобождающаяся при образовании новых связей между частицами растворенного вещества и молекулами растворителя, не полностью компенсирует то количество энергии, которое необходимо для разрушения межионных связей Na+ - Cl- в кристалле.

Если мы охладим нашу «морскую воду», не допуская ее переохлаждения, то обнаружим, что в отличие от чистой воды она не замерзает при 0˚С, и нам придется охладить наш раствор до – 1,85˚С, чтобы он закристаллизовался. Подобно этому, мы обнаруживаем, что другие, так называемые обобщенные свойства – точка кипения, давление пара и осмотическое давление – тоже приобретают иные значения. Здесь мы встретились вобщим для всех растворов явлением, которое наблюдается не только в водных системах, и автор считает полезным сделать небольшое отступление и вывести формулу для зависимости, описывающей понижение точек замерзания жидких растворителей при добавлении растворяемых веществ.

В точке замерзания твердая и жидкая фазы находятся в равновесии, и, следовательно, для них должно наблюдаться одно и тоже давление пара (фиг. 1.22). Кривая давления пара твердой фазы (Рs на фиг. 1.22) круче, чем кривая давления пара чистого растворителя (Р˚), вследствие того что теплота сублимации твердого вещества больше, чем теплота испарения жидкости. Две кривые, Ps и Р˚, пересекаются в точке замерзания чистой жидкости при температуре Т˚. Давление растворяемого вещества понижает давление пара чистого растворителя. Для разбавленных растворов в соответствии с законом Рауля:

Р=N1P˚, (1.1)

где N1 – мольная доля растворителя в растворе. В точке замерзания в связи с условием равновесия:

Ps=P=N1P˚. (1.2)

Дифференцируя это выражение по температуре, получим:

dPs/dT=N1(dP˚/dT)+P˚(dN1/dT). (1.3)

Произведя замену на основании уравнения Клаузиза-Клацейрона:

dP/dT=HP/RT2, (1.4)

где Н – теплота фазового перехода, отнесенная к 1 молю вещества, преобразуем уравнение (1.3):

HsPs/RT2=N1(HvP˚/ RT2)+P˚(dN1/dT), (1.5)

Где Нs и Hv – соответственно молярные теплоты сублимации твердого растворителя и испарения жидкого растворителя. Замена Ps на равную величину N1P˚ [1.1] после несложных преобразований приводит к уравнению:

(Hs-Hv)/ RT2=dlnN1/dT=Hf/ RT2, (1.6)

где Hf – теплота плавления, равная равности теплот сублимации и испарения. Уравнение (1.6) можно проинтегрировать в пределах между значениями для чистого растворителя (Т˚ и N1=1) и для раствора (Т и N1), в результате получим:

Hf(Т˚-T)/RT˚T=-lnN1. (1.7)

Для бинарного раствора, содержащего только растворенное вещество и растворитель, N1=1-N2, где N2 – молярная доля растворенного вещества. Более того, если раствор разбавленный, членами высшего порядка при разложении функции в ряд Маклорена можно пренебречь; тогда:

-ln N1=-ln(1- N2)= N2+1/2 N22+1/3 N23+…≈ N2 (1.8)

и из (1.7) получаем:

N2=Hf(Т˚-T)/ RT˚T1.(1.9)

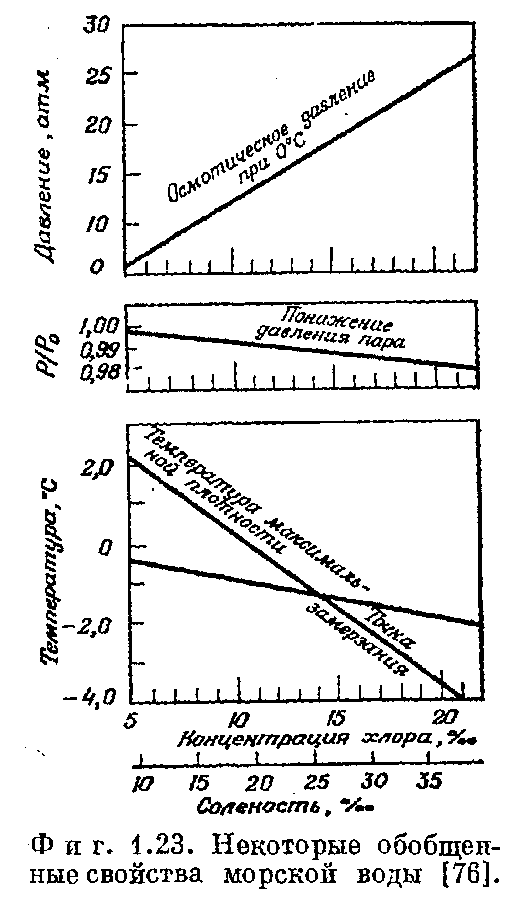
В разбавленном растворе Т˚ и Т почти равны, следовательно, произведение T˚T приблизительно равно Т02, а количество молей растворенного вещества n2 мало в сравнении с количеством молей растворителя n1, поэтому N2= n2/ (n2+ n1) приблизительно равно n2 /n1. Наконец, отношение n2 /n1 можно заменить соответствующим выражением концентрации m/1000M1, где М1 – молярный вес растворителя и m – молярная концентрация раствора, и тогда получим уравнение, связывающее концентрацию раствора с понижением точки замерзания:

Т˚-T=RT02n2/Hfn1=Cfm, (1.10)

где Сf – константа, характеризующая данный растворитель и в случае воды равная 1,855. И конечно, для этого растворителя Т0=0˚С. Подобное же выражение может быть получено для повышения температуры кипения. Для воды оно имеет вид:

100-Т=-0,51m. (1.11)

Точки замерзания и другие обобщенные свойства морской воды приведены на фиг. 1.23.

Несмотря на то, что уравнения (1.10) и (1.11) строго применимы только к разбавленным растворам, подчиняющимся закону Рауля, и принято, что частицы растворителя в парах ведут себя подобно идеальному газу, эти уравнения вполне удовлетворительно описывают поведение некоторых водных растворов, например раствора сахара. Но если растворен NaCl, то обнаруживается резкое несогласие результатов, так как понижение температуры замерзания оказывается почти вдвое большим, чем следует из уравнения (1.10).другими словами, хотя добавлено только 0,5 моля NaCl, раствор ведет себя так, будто в нем содержится 1,0 моль растворенного вещества. Это происходит потому, что каждая молекула NaCl в растворе распадается на две частицы. Если бы мы измерили электропроводность нашей «морской воды», то обнаружили бы еще один непредвиденный факт. Хотя для приготовления раствора мы использовали чистую воду с исходной удельной электропроводностью менее 10-6 ом-1\*см-1, удельная электропроводность нашего 0,5m раствора NaCl составила бы 4,68\*10-2 ом-1\*см-1. Добавление соли увеличивает электропроводность получаемого раствора более чем в 10000 раз, и поэтому ясно, что при диссоциации электролита образуется большое количество частиц, переносящих электрические заряды. Кроме того, диссоциирует и сама вода:

Н2О↔Н++ОН-, (1.12)

но очень незначительно, так как при 25˚С общая концентрация водородных и гидроксильных ионов в чистой воде не превышает 2\*10-7 М. Таким образом, мы приходим к заключению, что при растворении в воде молекула NaCl образует две заряженные частицы (или ионы), как это показано на фиг. 1.21:

Na+Cl-(тв)↔Na+(водн)+Cl-(водн). (1.13)

По данным Викке и Эйрена [85],при 25˚С в водном растворе NaCl с концентрацией 0,5mдиссоциированно около 93% молекул [39, 40, 41]. По мере разбавления раствора степень диссоциации электролита увеличивается, и электролит становится почти полностью диссоциированным.

В настоящее время теория электролитической диссоциации, созданная Аррениусом, применяется настолько часто, но мы даже забываем, насколько она замечательна. Небольшие заряженные ионы испытываем очень сильное притяжение, описываемое законом Кулона. Энергия кристаллической решетки Na+Cl-, точнее образования Na+Cl- (крист) из газообразных ионов,

Na+(газ)+Cl-(газ)→ Na+Cl-(крист), (1.14)

составляет 181 ккал/моль [34]. Тем не менее в растворе при диссоциации соли образуется полностью обособленные ионы Na+ и Cl-, которые, даже находясь вблизи один от другого, не образуют нейтральной молекулы, несмотря на сильное кулоновское притяжение между ними. Процесс растворения плотноупакованной кристаллической решетки NaCl (фиг. 1.21) должен сопровождаться появлением сильных новых связей, а образующие ионы могут существовать бок о бок только в том случае, если их кулоновские поля почему либо экранированы и практически не взаимодействуют. Так как оно и происходит в действительности. Растворенные ионы сильно взаимодействуют с молекулами растворителя(«сольватируются»), и в случае водных растворов их гидратация приводит к образованию оболочки, или атмосферы, состоящей из окружающих эти ионы молекул воды. В следствиитого,что силы кулоновского притяжения уменьшаются пропорционально квадрату расстояния, рассматриваемая оболочка или атмосфера может эффективно экранировать в заряд иона. Многие электролиты удерживают гидратационную воду настолько прочно, что даже в том случае, когда их растворы выпариваются, образующая твердая фаза кристаллизируется с определенным числом молекул воды, например, MgSО4\*7H2O (английская соль), CuSО4\*5H2O(медный купорос), FeCl3\*4H2O.

Не приходится говорить о том, что химическая океанография мы имеем дело с химическими элементами, присутствующими в морской воде; однако важно понять, в какой форме существуют эти элементы. Все растворенные и большая часть труднорастворимых веществ находятся в морской воде в форме гидратированных частиц или же гидратированных ионов, у которых определенная часть гидратационных молекул воды может быть замещена другими лигандами. Образование последнего типа называется комплексными ионами. По этому, для того что бы добиться успеха в изучении химии морской воды, необходимо разобраться в явлении ионной гидратации. К сожалению, как и в большинстве вопросов, имеющих отношение к воде, несмотря на весьма значительные достижения последних лет как в экспериментальной, так и в теоретической областях, гидратация ионов остается в химии одним из наиболее сложных и запутанных вопросов.

Здесь автор хотел бы на некоторое время оставить эту тему, хотя может создаться впечатление, что он каждый раз останавливается перед трудностями. В науке слово печатное и слово устное несет на себе две функции: информационную и дискуссионную. Опыт показывает, что учебники и лекции очень сильны в первом, и равно слабы в последнем. Обычно вызывает недоумение книга, которая создает впечатление, что все трафаретно, все известно, что остается лишь заложить данные в соответствующие уравнения и «нажать кнопку». Как представляется автору, слишком большая част его времени, отведенного на серьезную научную работу, была потрачена на уяснение того, что знакомые учебники ,которые он ранее руководствовался, являли собой смешение полуправд и что мир гораздо сложнее и значительно менее понятен, чем может показаться при их чтении. Цель этих строк – подготовить молодого читателя к такому печальному открытию. И хотя устоявшиеся взгляды читателя будут поколеблены, это лишь на короткое время. Для науки существует будущее, но не прошлое. Наука – не само значение, а развитие знания. И все, чего мы пока не знаем, мы можем узнать.

Однако вернемся к проблеме гидратации. Уместно задать следующий вопрос: «Какое количество молекул воды ассоциировано с ионом Na+ в водном растворе?». Проводимые в литературе [72] оценки «гидратационного числа» Na+ ( см.табл.А.6 приложение) колеблются от 2 до 70 молекул воды! Но, также как споры по поводу концентрации маномерных молекул воды в чистой жидкой воде не означает, что маномерных молекул не существует, эти широко различающиеся оценки гидратационных чисел отнюдь не должны привести к заключению, что гидратация ионов – функция. Гидратационная атмосфера ионов в растворе не является простым обособленным комплексом. Она сложную внутреннюю структуру, а ее внешние границы в действительности не возможно установить. Внутри гидратационной атмосферы в свою очередь можно отметить несколько состояний молекул воды, которым соответствует связи разной силы. Одни экспериментальные методы чувствительны лишь к наиболее прочно связанным молекулам воды, тогда как другими методами определяются также молекулы воды, относительно свободные от связи. По этому не удивительно, что при помощи различных методов получены разные значения гидратационных чисел. Ученые советской школы, занимающиеся вопросами физической силы растворов, основным представителем которых является

Самойлов, были настолько встревожены значениями «гидратационных чисел», не сопоставимых с представлением об определенном числе ассоциированных с ионом молекул воды, что предпочли рассматривать гидратацию на основе представления о времени пребывания молекулы воды вблизи иона. Если среднее время пребывания молекулы воды в ближайшем к иону положения больше, чем то время, которые молекула воды находится в какой либо точке вдали от иона, то ион может быть назван положительно гидратированном. И напротив, если молекула воды вблизи иона обладает большей подвижностью, чем вдали от него, применяется термин «отрицательная гидратация». Представление о гидратации как о времени пребывания отнюдь не исключает концепцией «гидратационных чисел». Это скорее две точки зрения, одна из которых хорошо дополняет другую.

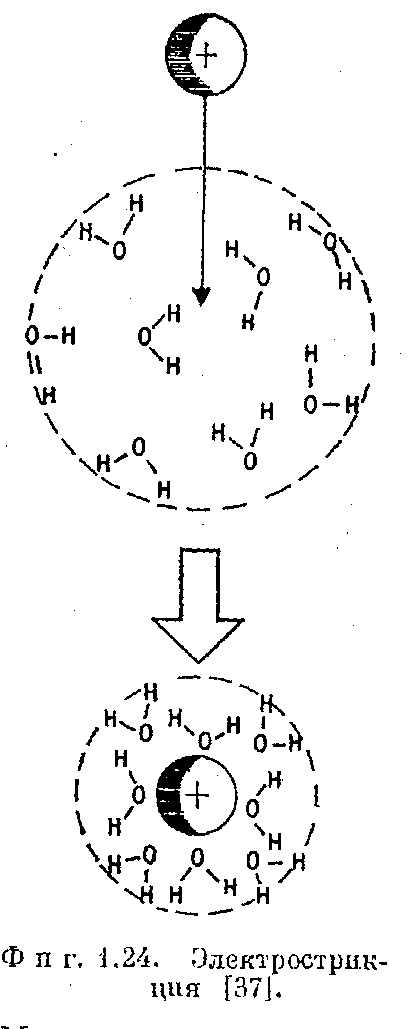
Можно задать еще один простой вопрос: «Какую часть своей гидратационной атмосферы переносит собой ион Na+, когда он движется?». И снова мы не можем ответить, хотя Самойловым опубликовано соответствующие количественные расчеты. В самом деле, поскольку все частицы в жидкости находится в состоянии постоянного движения, мы не моем сказать, действительно ли имеет смысл устанавливать различие между стационарной и кинетической гидратационной атмосферой иона.

Несмотря на то, что мы можем говорить об ионной гидратации на свой страх риск, которые весьма полезные качественные обобщения сделать все-таки можно, и они, по- видимому, будут справедливы в подавляющем большинстве случаев. Связь, образующаяся между ионами некоторых переходных элементах и гидратационными молекулами воды, может иметь преимущественно ковалентный( или обусловленный спариванием электронов) характер, но в случае простых одновалентных катионов, таких, как катионы щелочных металлов, указанная связь имеет почти полностью ионный характер и с относительной легкостью может быть рассмотрен теоретически на основе электростатических представлений. По этому для большинства ионов( включая ион Na+), играющих главную роль в химии морской воды, единственным важным фактором, определяющим размер и прочность гидратной оболочки, является поверхностная плотность заряда иона. Вообще говоря, чем выше плотность заряда, тем сильнее гидратирован ион. Из этого правила можно сделать следующие выводы:

1. Катионам свойственна более сильная гидратация, чем анионам. Гидратационные числа катионов щелочных металлов в смысле первичной( или ближней) гидратации составляют около 4, в то время как для галоидных анионов, они, по-видимому, находятся в пределах 1-4.
2. Чем выше заряд иона, тем сильнее он гидратируется. Первичное гидратационное число двухзарядного иона Mg2+ оказывается где-то между 6 и 12, тогда как для иона Li+,имеющего, как известно, почти ту же величину кристаллического радиуса, оно примерно равно 4.
3. При одинаковом заряде сильнее гидратируются ионы, имеющие меньший кристаллический радиус. Глюкауф [31] приводит значение гидратационных чисел 3.2, 2.1 и 1.1 для Li+, Na+ и K+ и 2.2, 1.4 и 1.1 для F-, Cl- и I-. (отметим, что эти величины не являются целыми числами.)

Как уже упоминалось, различные экспериментальные методы дают разные значения гидратационных чисел, однако важно, что значения, полученные экспериментально, обычно самосогласуются в том смысле, что они подчиняются изложенным правилам гидратации. Например, Рутгерс и Хендрикс [72] использовали метод, оснований на изучение ионного переноса через целлофановую мембрану, и, хотя полученные ими результаты всегда оказывались завышенными при сравнении с данными других методов, они хорошо иллюстрируют предполагаемый порядок изменения гидратационных чисел: 22, 13, 7, и 6 для Li+, Na+, K+ и Cs+; 7,5 или 5 F-, Cl- и Br-; 12 для двухзарядногоSO42- по сравнению с 5 для однозарядного Cl-, 29 и 36 для двухзарядных Sr2+ и Mg2+ по сравнению с 13 для однозарядного Na+.

Учитывая важность проблемы гидратации ионов для химии морской воды, мы неоднократно будем возвращаться к этой теме при изложении таких вопросов, как термодинамические свойства и процессы переноса, которые дают возможность вносит все новые и новые уточнения в ниши представления об ионной гидратации.

Образование нашего 0,5m раствора NaCl, изображающего «морскую воду», сопровождается еще одним весьма своеобразным и совершенно неожиданным явлением – *электрострикцией*. При 25˚С плотность NaCl в твердом состоянии равна 2,165 г/см3, а плотность воды 0,997 г/см3. Если бы объемы двух веществ, соли и воды, смешивались по правилу аддитивности, то полученный объем раствора должен был бы быть равен 13,50+973,70, или 987,20 см3. Действительный объем, рассчитанный по данным плотности, приведенным в InternationalCriticalTables или более современных таблицах кажущихся мольных объемов Власова [78], составляет 982-983 см3. Система сжимается, и объем раствора оказывается меньше суммы исходных объемов растворенного вещества и растворителя. Кулоновские поля ионов взаимодействуют с диполями молекул воды достаточно сильно, чтобы подтянуть к себе последние, и вследствие этого в непосредственной близости от ионов происходит сжатие растворителя (фиг. 1.24). Удельный объем (см3/моль) воды оказывается вблизи иона больше, чем на некотором удалении от него. Электрострикция играет двойную важную роль в морской химии: а) благодаря влиянию на гидратацию ионов и поляризацию частиц, б) через явление гидратации, в значительной степени определяя действие гидростатического давления на диссоциацию слабых электронов в морской воде.

Если допустить, что молекулы воды из-за электрострикции настолько сильно прижаты одна к другой, что дальнейшее их сжатие невозможно, то сжимаемость раствора под действием давления следует отнести на счет остального растворителя, не подвергшегося электрострикции, и при этом мы получаем метод расчета гидратационных чисел на основе данных о сжимаемости. Можно показать, что гидратационное число, например, поваренной соли nNaCl, может быть определенно следующим образом:

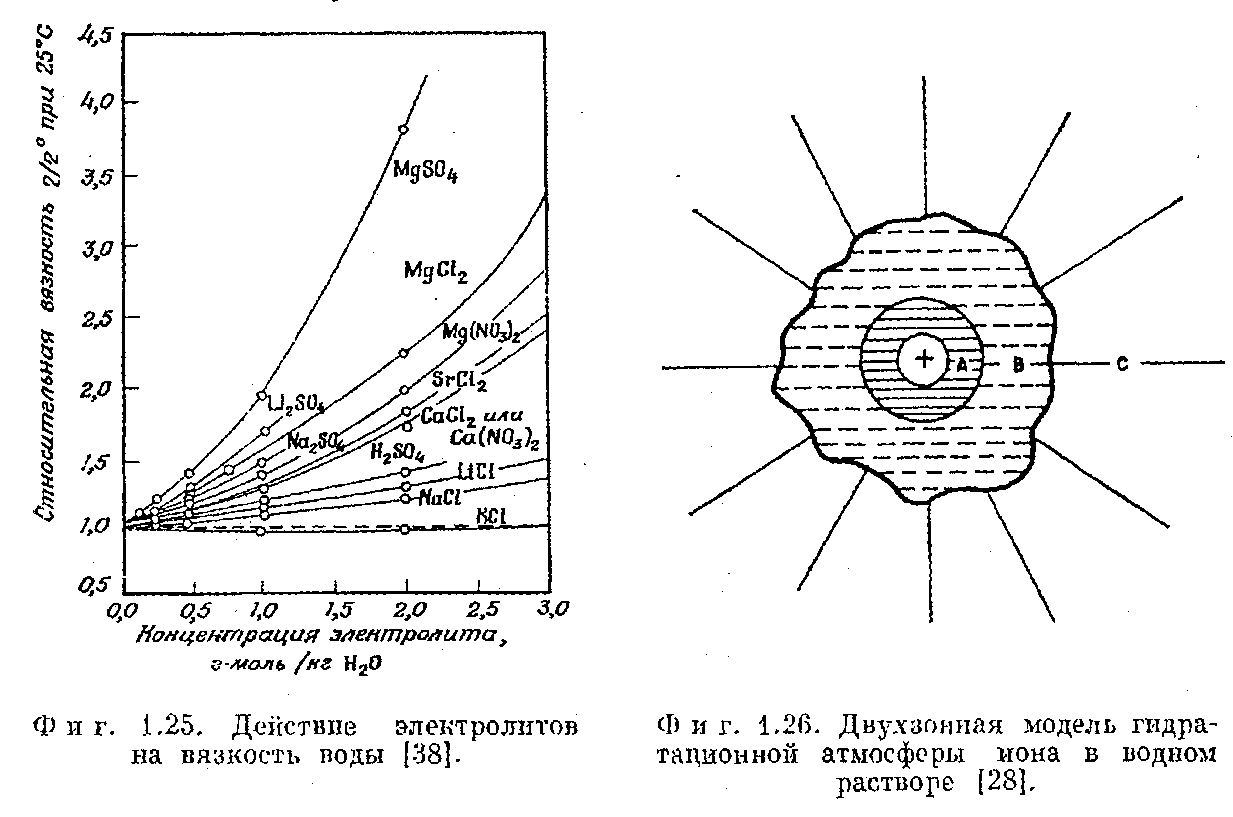
nNaCl= (число молей Н2О/число молей NaCl)\*(1-βs/βН2О), (1.15)

где βsи βН2О – сжимаемость соответственно раствора и чистой воды [2].

Удобным методом определения сжимаемости считается измерение скорости ультразвука. Кроме того, Падова [59, 60, 61] предложил метод расчета гидратационных чисел, оснований на предположении, что средняя теоретическая электрострикция в пересчете на один моль воды составляет 2,1 мл. Этот метод позволяет рассчитать гидратационные числа из суммарных значений изменений объема ΔV, наблюдаемых при электрострикции, с использованием простого уравнения:

n=ΔV/2,1. (1.16)

Этот метод дает следующие результаты: 3, 3, 1, 1 и 1 для Li+, Na+, K+, Rb+ и Cs+, 3, 1, 1 и 1 для F-Cl-Br- и I-; 14 для Mg2+; 26 для La3+, 1 для NO3- и 4 для SO42-, что вновь хорошо иллюстрирует вышеупомянутые склонности ионов к гидратации.

Выше было показано, что вязкость является свойством, которое можно использовать для суждения о структурном состоянии жидкой воды. Если мы измерим вязкость нашей «морской воды», то обнаружим, что она несколько выше вязкости чистой воды при той же температуре. Напомним, что ранее этот факт был объяснен следующим образом: уменьшение текучести означает, что добавление электролита как-то упрочняет структуру жидкой воды. Более детальное исследование зависимости вязкости водных растворов от концентрации электролита (фиг. 1.25) показывает, что некоторые электролиты, например NaCl, повышают вязкость, тогда как другие, такие, как КCl, фактически делают воду менее вязкой. Первые называются структуроупорядочивающими, последние – структуроразрушающими. Заметим, что представленные на фиг. 1.25 электролиты типа 2:2, такие, как MgSO4, имеют сильную тенденцию к упрочнению структуры. На фиг. 1.25 можно видеть также, что присутствие электролита, судя по величине вязкости, заметно влияет на прочность структуры воды даже в области низких концентраций, когда ионы расположены далеко один от другого. Рассмотренное выше явление гидратации, включая электрострикцию, свидетельствует о сильных взаимодействиях, которые проявляются на малых расстояниях между частицами растворенного вещества и растворителя. В настоящее время мы имеем несомненные доказательства того, что изменение вязких свойств связано также с взаимодействиями на более далеких расстояниях. Другие методы изучения свойств водных растворов в зависимости от концентрации электролитов, например протонный ядерный магнитный резонанс или инфракрасная спектроскопия [84, 87, 21], приводят к результатам, хорошо согласующимся с теми выводами, которые получены на основе данных о вязкости.

Теория структуры воды, основанные на предположении о существовании в жидкой разрушенной структуры льда или же льдоподобной кристаллической решетки, объясняют упрочняющее или разрушающее действие ионов тем, настолько легко им разместиться в пустотах структуры или на месте молекулы воды в каркасе. По мнению автора, такая точка зрения слишком конкретна, чтобы она могла предвидеть все экспериментальные факты, поэтому нами отдается предпочтение пусть менее определенной, но зато более гибкой модели жидкой воды Фрэнка-Вина, основанной на идее мерцающих кластеров. Рассмотрим, как сами авторы этой модели [28, 26] представляют себе влияние растворенных веществ на структуру воды. Предполагается, что находящийся в растворе ион окружен двумя слоями (фиг. 1.26). Внутренний слой (А), который, по-видимому, можно отождествить с тем, что называют сферой «первичной» гидратации, более плотный благодаря электрострикции, а находящиеся в ней молекулы воды менее подвижны и образуют сильные связи с ионом в его кулоновском поле. На несколько большем удалении от иона (С) молекулы воды остаются «нормальными», хотя они могут быть очень слабо поляризованы присутствующим повсюду электрическим полем. Особый интерес представляет промежуточный слой (В). В этом пространстве кулоновское поле иона еще достаточно сильное, чтобы нарушить «нормальную» структуру жидкой воды, но все же оно недостаточно велико, чтобы вызвать переориентацию молекул воды и создать какую-либо новую структуру (как, например, в слое А). Следовательно, слой В представляет собой область сравнительной разупорядоченности, нарушенного расположения молекул воды, разрушенной структуры. Во всяком случае, упорядочивающее или разупорядлчивающее действие иона зависит от того, какой из указанных двух слоев преобладает. Фрэнк и Эванс склоняются к тому, что структурно-упрочненная зона А существует в неизменном состоянии у всех ионов, тогда как специфические свойства различных типов ионов обусловлены изменением структурно-нарушенной зоны В. Однако Гарни [33], напротив, предпологает, что для разупорядочивающих ионов зона А может уменьшаться за счет зоны В.

В гл. 3 представление о гидратационной атмосфере ионов будет рассмотрено более подробно.

1. **Выводы**

Структура жидкой воды служит предметом усиленного изучения и дискуссий. Полярная природа молекулы воды и ее способность воздавать прочные межмолекулярные водородные связи приводят к тому, что молекулы воды объединяются в надмолекулярный комплекс, содержащий множество молекул. Жидкая вода является смесью таких комплексов, или «кластеров», и более или менее «свободных», или мономерных, молекул воды. С повышением температуры кластеры «расплавляются», и поскольку их удельный объем больше такого неассоциированной воды, гидростатическое давление ведет к разрушению структурированных участков, существующих в жидкости. Присутствие электролита коренным образом меняют структуру воды. Локальное нарушение структуры воды вблизи иона, точнее, область этого нарушения, называется гидратационной атмосферой иона. Она имеет сложное строение и состоит из внутренней зоны с упрочненной структурной, и внешней зоны с разупорядоченной структурой воды. Количественно гидратация может быть описана при помощи гидратационных чисел ионов или же на основе представления о времени пребывания молекулы воды в состоянии равновесия вблизи иона и в структуре жидкой воды. Экспериментальное исследование гидратации связано с определенными трудностями, однако, вообще говоря, чем больше плотность заряда катиона, тем сильнее он гидратирован; катионы обычно гидратированны сильнее соответствующих анионов.

**Литература**

1. Anderson A. R., Knight B., Winter J. A., Trans Faraday Soc., 62, 359, 1966.
2. Barnartt S., Quart. Rev. London, 7, 84, 1953.
3. Barnes W. H., Proc. Roy. Soc, London, A125, 670, 1929.
4. Bernal J. D., Fowler R. H., J. Chem. Phys., 1, 515, 1933.
5. Bett K. E., Cappi J.B., Nature, 207, 620, 1965.
6. Bjerrum N., Dan. Nat. Fys. Medd., 27, №1, 1951.
7. Brady G. W., Romanow W. J., J. Chem. Phys., 32, 306, 1960.
8. Chadwell H. M., Chem. Rev., 4, 375, 1927.
9. Chidambaram R., ActaCryst., 14, 467, 1961.
10. Chen R., Ann. Phys.. 45, 666, 1892.
11. Danfort M.D.. Levy H. A., J. Ann. Chem. Soc., 84, 3965. 1962.
12. Darilin B. T., Dennison D. M., Phys. Rev., 57, 128,1940.
13. Davis C. M., Jr., Litovivitz T. A., J. Chem. Phys., 42, 2563, 1965.
14. Dennison D. M., Phys. Rev., 17, 20, 1921.
15. Dorsey N. E., Properties of Ordinary Water – Substance, Reinhold, New York, 1940.
16. Drost –Hansen W., in Stumm W., ed., Equilibrium Concepts in Natural Waster Systems, Advan. Ser., №67б 1967.
17. Drost –Hansen W., Ind. Eng.Chem., 57, № 4б 18б 1965.
18. Duedall I. W., Weyl P. K., Limnol. Octang., 12, 52. 1967.
19. Euckeu A., Z. Elektrochem., 52, 255, 1948 ; 53,102, 1949.
20. Eyring H., Jhon M. S.. Chemistry, 39, №9, 8, 1966.
21. Fabricand B. P., Goldberg S. S., Leifer R., Ungar S. G., Mol. Phys., 7, 425, 1963-1964.
22. Falk M., Ford T. A., Can. J. Chem., 44, 1699, 1966.
23. Falk M., Kell G. S., Science, 154, 1013, 1966.
24. Forslind E., ActaPolytech., 115, 9, 1952.
25. Fox J. J., Martin A. E., Proc. Boy. Soc. London, A174, 234, 1940.
26. Frank H. S., Evans M. W., J. Chem. Phys., 13, 507, 1945.
27. Frank H. S., Quist A. S., J. Cheam. Phys., 34, 604, 1961.
28. Frank H. S., Wen W. Y., Disc. Faraday Soc., 24, 133, 1957.
29. Franks F., Good W., Nature, 210, 85, 1966.
30. Franks F., Ives D. J. G., Quart. Rev., 20, 1, 1966.
31. Glneekauf E., Trans. Faraday Soc., 60, 1637, 1964.
32. Grjotheim K., Krogh-Moe K., Acta Chem. Scand., 8, 1193, 1954.
33. Gurney R. W., Ionic Process in Solution, MeGraw-Hill Book Co., New York, 1953.
34. Helmholz L., Mayer J. E., J. Chem. Phys., 2, 245, 1934.
35. Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure, D. Van Nostrand Co., Princeton. N.J., 1945.
36. Hofacker L., Z. Electrochem., 61, 1048, 1957.
37. Horne R. A., Surv. Progr. Chem., 4, 1, 1968.
38. Horne R. A., Water Resources Res., 1, 263, 1965.
39. Horne R. A., Courant R. A., J. Phys. Chem., 68, 1258, 1964.
40. Horne R. A., Courant R. A., J.Goephys. Res., 69, 1152, 1964.
41. Horne R. A., Courant R. A., J. Goephys. Res., 69,1971, 1964.
42. Horne R. A., Courant R. A., Johnson D. S., Margosiam F. F., J. Phys. Chem., 3988, 1965.
43. Horne R. A., Day A. F., Young R. P., Yu N. T., Interfacial Water Structure, Arthur D. Little, Inc., Tech. Rept. №23, Sept. 30, 1966, Office of Naval Research Contract Nonr-4424(00).
44. Horne R. A., Johnson D. S., J. Phys. Chem., 70, 2182, 1966a.
45. Horne R. A., Johnson D. S., J. Geophys. Res., 71, 5275, 1966b.
46. Jhon M. S., Grosh J.,Ree T., Eyring M., J. Chem. Phys., 44, 1465, 1966.
47. Kell G. S., Whalley E., Phil. Trans. Roy. Soc. London, A258, 965, 1965.
48. Lennard-Jones J., Pople J. A., Proc. Roy. Soc. London, A202, 166, 323, 1950.
49. Macey H.H., Trans. Brit. Coram. Soc., 41, 73, 1942.
50. Marchi R. P., Eyring H., J. Phys. Chem., 60, 22, 1964.
51. Meeke R., baumann W., Physik. Z., 33, 833, 1932.
52. Miller S. L., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 47, 1515, 1961.
53. Morgan J., Warren B. E., J. Chem. Phys., 6, 666, 1938.
54. Mulliken R. S., Phys. Rev., 41, 756, 1932; 43,279, 1933.
55. Mysels K. J., J. Am. Chem. Soc., 86, 3506, 1964.
56. Nemethy G., Scheraga H. A., J. Chem. Phys., 36, 3382, 1964.
57. Nemethy G., Scheraga H. A., J. Chem. Phys., 41, 680, 1964.
58. Oshida I., Horiguchi O., J. Phys. Soc. Japan, 11, 330, 1956.
59. Padova J., Bull. Res. Council Israel, A10, 63, 1961.
60. Padova J., J. Chem. Phys., 39, 1552, 1963.
61. Padova J., J. Chem. Phys., 40, 691, 1964.
62. Pauling L., J. Am. Chem.Soc., 57, 2680, 1935.
63. Pauling L., Science, 134, 15, 1961.
64. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, 2nd ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1948.
65. Pauling L., The Nature of the Chemical Boud, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960.
66. Pelah I., Imry J., Strong Hydrogen Bonds and the structure of Liqnid Water. Israel Atmic Energy Commission Rept. № IA-875, 1963.
67. Petersou S. W., Levy H. A., Phys. Rev.. 92. 1082. 1953.
68. Petersou S. W., Levy H. A., ActaCryst. 10, 70, 1957.
69. Pinkerton J. M. M.. Nature, 160. 128. 1947.
70. Podolsky R. J., Circulation. 21, 818. 1960.
71. Pople J. A.. Proc. Roy. Soc. London, A205, 163, 1951.
72. Rutgers A. J..Hendrikx Y., Trans, Faraday Soc., 58, 2184. 1962.
73. Samoilov O.Y.. Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and the Hydrationoflons, Consultants Bureau, New York, 1965.
74. Scrosso E., Salvetti O.. Gazz. Chim. Ital.. 84, 1093. 1954.
75. Stevenson D.P..j. Phys. Chem.. 69.2145.1965.
76. Svverdrrup H. U.. Johnson M. W.. Fleming R. H.. The Oceans. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1942.
77. Thomas M. R., Scheraga H. A., Schrier E.E., J. Phys. Chem.. 69.3722.1965.
78. VaslowF.. J. Phys Chem., 70.2286. 1966.
79. Verwey E. J. W.. Rec. Trav. Chim., 60. 837. 1941.
80. Wada G., Bull. Chem Soc. Japan. 34. 955. 1961.
81. Waldstein P., Rabideau S. W., Jackson J.A., J. Chem Phys., 41. 3407. 1964.
82. Wall T.T., J. Chem. Phys., 43. 4187, 1965.
83. Wall T.T., Horning D. F.. J. Chem. Phys.. 43. 2079. 1965.
84. Wicke E., Angew. Chem. 5. 106., 1966.
85. Wicke E., Eigen M.. Z. Elektrochem.. 37. 319, 1953.
86. Wollan E. O., Davidson W. L. Shull C.G. Phys. Rev., 75. 1348, 1949.
87. Yamatera H., Fitzpatrick B., Gordon G., J. Mol. Spectr., 14, 268, 1964.