

В.В. Гончарук<sup>1</sup>, О.В. Зуй<sup>1</sup>, О.А. Лобода<sup>1</sup>, В.М. Огенко<sup>2</sup>

## ВОДА И ДРУГИЕ ВЕЩЕСТВА, РАСШИРЯЮЩИЕСЯ ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ

<sup>1</sup>Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев;

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев  
honch@icccw.kiev.ua

*Рассмотрены физические и кристаллографические свойства веществ, расширяющихся при кристаллизации. Предложено объяснение проявления этих свойств, заключающееся в формировании кристаллической решетки особого типа — гексагональной, кубической или тетраэдрической с соответствующим изменением длины и углов связей между атомами или молекулами. Гексаоктаэдрическая структура кристаллов для таких веществ является наиболее характерной. Высказано предположение, что существующие примеси в виде HDO и другие могут служить затравками или стабилизаторами определенных кристаллических структур.*

**Ключевые слова:** вода, кристаллическая решетка, тепловое расширение, фазовый переход.

**Введение.** Известно, что абсолютное большинство веществ при замерзании сжимаются, так как при охлаждении и затвердевании жидкости амплитуды колебательных и вращательных движений молекул уменьшаются, силы "сцепления" возрастают, вследствие чего повышается их плотность и уменьшается объем. Напротив, при нагревании твердых тел увеличиваются геометрические размеры атомов за счет перехода электронов на более высокие орбитали, и, в связи с ослаблением химических или водородных связей, растет расстояние между центрами соседних атомов, что приводит к их тепловому расширению. Однако существует небольшое число веществ, ведущих себя при охлаждении и затвердевании аномально. Естественно, что температурные диапазоны фазовых переходов и наблюдаемых аномалий

© В.В. Гончарук, О.В. Зуй, О.А. Лобода, В.М. Огенко, 2015

различных материалов определяются существующими в них типами химических (ковалентных, ионных) и молекулярных связей. Наиболее уникальным примером таких веществ является вода.

Цель данной работы – выявить возможные причины аномального поведения ряда веществ при их переходе из одного агрегатного состояния в другое.

**Вода.** Уникальной особенностью воды является то, что в процессе охлаждения при атмосферном давлении ее плотность достигает максимального значения при  $3,98^{\circ}\text{C}$ . Эта температура удивительно близка к точке плавления для  $\text{D}_2\text{O}$  ( $3,82^{\circ}\text{C}$ ); концентрация дейтерия в природной воде составляет  $\sim 0,0145$  м. д., % [1]. Можно предположить, что примеси  $\text{D}_2\text{O}$  (существующего в виде  $\text{HDO}$  при таких низких концентрациях) при замерзании могут служить зародышами (первичными центрами построения кластеров и их кристаллизации) и поверхностями эпитаксиального структурирования пленок  $\text{H}_2\text{O}$ , приводящих к увеличению плотности воды при ее плавлении в интервале от 0 до  $4^{\circ}\text{C}$  или охлаждении до  $4^{\circ}\text{C}$ . Температура достижения максимальной плотности воды свидетельствует об установлении в супрамолекулярной системе водородно-связанных атомов (кластеров) максимальной энергии взаимодействия с оптимизацией длины и углов  $\text{H}$ -связей и достижением максимальной плотности упаковки атомов в заполняемом объеме образующихся типов структур. Известно [2], что максимальная степень заполнения объема шарами для плотнейших гексагональной и кубической гранцентрированной упаковок достигает 74,05%, а для других типов кристаллической решетки – еще меньше. То есть ячейка содержит достаточно "пустот" для изменения углов и длин связей рассматриваемых систем в процессе изменения температуры и фазовых переходов, что приводит к соответствующим изменениям плотности веществ. Действительно, как установлено из анализа приведенных ниже веществ, для них наблюдается гексагональная, тетраэдрическая и кубическая координация молекул или атомов.

Таким образом, о тонких превращениях, происходящих в воде, можно судить по изменениям коэффициента объемного расширения или сжимаемости вещества. Характерно, что коэффициент объемного расширения воды изменяется нелинейно: в интервалах температур  $5 - 20^{\circ}\text{C}$  он увеличивается в три раза,  $20 - 40^{\circ}\text{C}$  – в два раза,  $40 - 80^{\circ}\text{C}$  – также в два раза. Аномалии в коэффициенте теплового расширения (отклонение от линейности и скачкообразное изменение), а также

уменьшение сжимаемости в интервале от 0 до 46°C [3] свидетельствуют о происходящих структурных изменениях, т. е. в воде можно предположить наличие и непрерывное динамическое образование различных по размерам и энергиям водородной связи кластеров, характеризующихся разными температурами их активации [1, 4].

Температурный коэффициент расширения в интервалах 0,1 – 50 МПа и 40 – 50°C остается практически неизменным. Вода в таком температурном интервале становится идеальной (несжимаемой) жидкостью.

Следует отметить, что температуры проявления максимумов показателя преломления в видимом диапазоне спектра для  $H_2O$  и  $D_2O$  не совпадают с температурами их максимальной плотности и наблюдаются в пределах 1 – 2°C выше характерных точек льдообразования воды [3], что свидетельствует о сильном изменении дипольной поляризуемости молекул воды вблизи температуры фазового перехода.

При замерзании вода, превращаясь в лед, приобретает жесткую структуру. Известно, что лед растрескивается при фазовых переходах (лед I – VI). В решетке природного льда (кристаллическая решетка типа Ih) наблюдается гексагональная сингония, где каждая молекула воды окружена четырьмя ближайшими молекулами, находящимися на одинаковых расстояниях от нее [5], т. е. все молекулы воды располагаются в вершинах правильного тетраэдра. Длины связей при переходе из жидкого состояния в твердое увеличиваются [6], тетраэдры соединяются друг с другом, что заставляет молекулы располагаться на больших расстояниях одна от другой, чем в жидкой воде. Вследствие этого лед (Ih) (рис. 1) обладает меньшей плотностью, чем жидкая вода, соответственно объем увеличивается при замерзании воды.

В узлах кристаллической решетки льда атомы кислорода тетраэдров молекул воды выстроены упорядоченно. Другие, более редкие модификации льда образуют кристаллические решетки, отличные от гексагональной: ромбическую, моноклинную, тетрагональную, кубическую. Такие разновидности льда обладают большей плотностью, чем жидкая вода, но в природных условиях не встречаются, ибо образуются при очень низких температурах (близких к температуре жидкого азота) и сверхвысоких давлениях.

Следует отметить, что с повышением давления происходит снижение температуры плавления льда, что может быть связано как с деформацией кристаллической решетки, так и с изменением углов и

энергии Н-связанных структур льда. Наблюдаемая даже при низких температурах непрерывная возгонка воды является следствием выделения теплоты плавления и ее путей рассеяния.

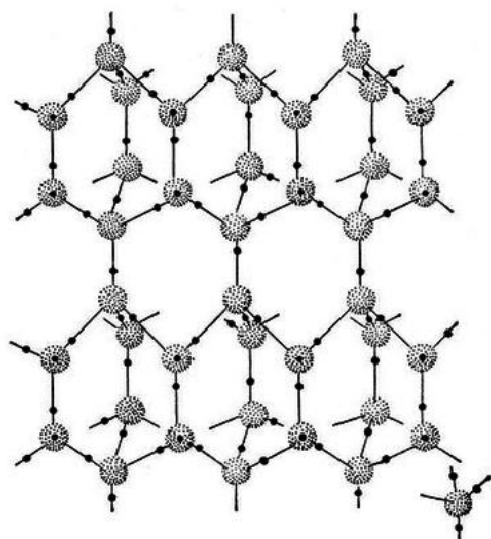


Рис. 1. Кристаллическая структура льда Ih.

Кроме воды, есть другие вещества, у которых твердая фаза (лед) обладает меньшей плотностью, чем жидкая фаза. Это галлий, висмут, германий, кремний, графит и некоторые другие. Плотность твердого и жидкого веществ для некоторых из них приведена в таблице.

*Плотность твердой и жидкой фаз для некоторых веществ, расширяющихся при замерзании*

Вещество	Плотность, г/см <sup>3</sup>	
	твердой фазы	жидкой фазы
Галлий	5,91	6,095
Висмут	9,78	10,05
Германий	5,323	5,60
Кремний	2,329	2,57
H <sub>2</sub> O	0,917	0,998
D <sub>2</sub> O	1,017	1,105

**Графит и алмаз.** Температура плавления графита – 3845–3890°С (~4000 К). Коэффициент теплового расширения графита до 700 К

отрицателен в направлении базисных плоскостей (графит сжимается при нагревании), и его абсолютное значение с повышением температуры уменьшается. При  $> 700$  К коэффициент теплового расширения становится положительным. В направлении, перпендикулярном базисным плоскостям, коэффициент теплового расширения также положителен, практически не зависит от температуры и более чем в 20 раз выше его среднего абсолютного значения для базисных плоскостей. Слои кристаллической решетки могут по-разному располагаться относительно друг друга, образуя целый ряд политипов, с симметрией от гексагональной сингонии (дигексагонально-дипирамидальный) до тригональной (дитригонально-скаленоэдрический). Слои слабо-волнистые, почти плоские, состоят из шестиугольных слоев атомов углерода. Кристаллы пластинчатые, чешуйчатые, структура слоистая [7]. Различают две модификации графита:  $\alpha$ -графит (гексагональный) и  $\beta$ -графит (ромбоэдрический). Как известно, эти модификации различаются упаковкой слоев. У  $\alpha$ -графита половина атомов каждого слоя располагается над и под центрами шестиугольника, а у  $\beta$ -графита каждый четвертый слой повторяет первый. Ромбоэдрический графит обычно представляют в гексагональных осях, чтобы нагляднее показать его слоистую структуру.  $\beta$ -графит в чистом виде не наблюдается, так как является метастабильной фазой. Однако в природных графитах содержание ромбоэдрической фазы может достигать 30%. При 2500 – 3300 К ромбоэдрический графит полностью переходит в гексагональный. Алмаз, характеризующийся  $sp^3$ -гибридизацией, при охлаждении до  $-42^\circ\text{C}$  также начинает расширяться. Кристаллическая решетка алмаза – гексаоктаэдрическая (кубическая) (рис. 2).

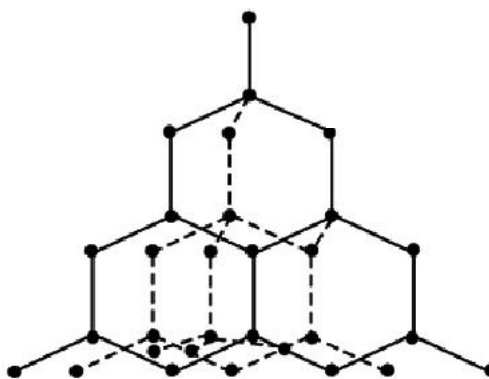


Рис. 2. Кристаллическая структура алмаза.

**Галлий.** Температура плавления галлия – 29,76°C. Это второй по легкоплавкости металл в периодической системе, после ртути. Кристаллический галлий имеет несколько полиморфных модификаций, однако термодинамически устойчивой является только одна (I), имеющая орторомбическую (псевдотетрагональную) решетку с параметрами  $a = 0,45186$ ,  $b = 0,7657$ ,  $c = 0,45256$  нм [8]. Другие модификации галлия ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ) кристаллизуются из переохлажденного диспергированного металла и являются нестабильными. При повышенном давлении наблюдаются еще две полиморфные структуры галлия II и III, имеющие соответственно кубическую и тетрагональную решетки. Вследствие перехода в кристаллическое состояние при затвердевании объем галлия увеличивается.

**Висмут.** Температура плавления висмута – 271,44°C. Структура кристаллической решетки – ромбоэдрическая. При давлении 7,74 ГПа висмут имеет кубическую решетку с параметром последней  $a = 0,3800$  нм. В интервалах 2,3–5,2 ГПа и 500–580°C висмут имеет тетрагональную решетку с параметрами  $a = 0,657$ ,  $c = 0,568$  нм. При давлении 30 ГПа также обнаружено полиморфное превращение [9]. Переход висмута из твердого в жидкое состояние сопровождается увеличением плотности от 9,78 до 10,05 г/см<sup>3</sup>, которая затем постепенно уменьшается с повышением температуры и при 900°C составляет 9,2 г/см<sup>3</sup>. Обратный переход висмута из жидкого в твердое состояние сопровождается увеличением объема на 3,3%, так как межатомное расстояние в решетке больше, чем в жидком веществе.

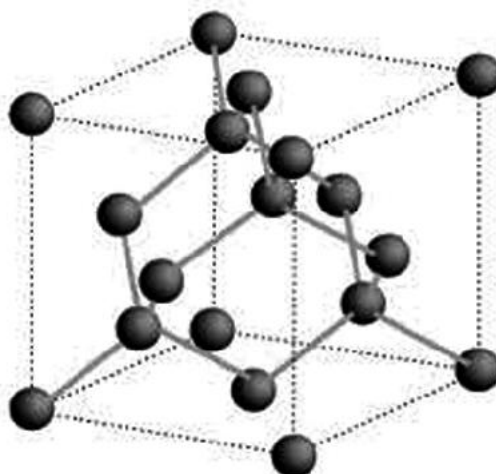
**Сурьма.** Температура плавления сурьмы – 631°C. Расплавленная сурьма кристаллизуется, образуя гексагональную кристаллическую решетку. При этом формируется слоистая структура, в которой слои состоят из слегка искаженных шестичленных колец. В этой решетке атом сурьмы образует с ближайшими и следующими атомами нерегулярный октаэдрический комплекс, в котором атомы одного и того же слоя расположены ближе друг к другу, чем к атомам другого слоя. Относительно плотная упаковка атомов должна приводить к высокой плотности твердой фазы, однако в действительности из-за увеличения расстояния между слоями происходит разрыхление и снижение плотности твердой сурьмы [10].

**Германий.** Температура плавления германия – 938,3°C. Германий кристаллизуется в виде октаэдров. Структура кристаллической решетки – кубическая, тетраэдрическая. В расплаве тетраэдрическая кристаллическая структура германия разрушается, и каждый атом

германия теперь окружен в среднем восьмью другими атомами. Более высокое координационное число в расплаве позволяет атомам германия располагаться более тесно, чем в твердом алмазоподобном кристаллическом состоянии. Поэтому германий, аналогично приведенным выше примерам, расширяется при затвердевании [10].

**Плутоний.** Температура плавления плутония – 640°C. Структура кристаллической решетки – кубическая, моноклинная. В отличие от большинства материалов, плотность плутония увеличивается при его нагревании до температуры плавления на 2,5%, в то время как у обычных металлов наблюдается уменьшение плотности при повышении температуры. Характерной особенностью плутония является его уменьшение в объеме в диапазоне от 310 до 480°C [11].

**Кремний.** Физические и химические свойства кремния сходны со свойствами графита. Температура плавления – 1410°C. Структура кристаллической решетки – кубическая (рис. 3). При плавлении кремния связи между его атомами меняются с ковалентных на металлические, расстояния между атомами вследствие этого уменьшаются, и кремний, в отличие от большинства других веществ, характеризуется уменьшением объема при плавлении [12].



*Рис. 3. Кристаллическая структура кремния.*

**Диоксид кремния.** Диоксид кремния обладает такими же свойствами расширения при затвердевании, как и вода, образуя пространственную кристаллическую решетку с тетраэдрической или гексагональной координацией (рис. 4). Температура его плавления – 1610°C.



Расплавленный диоксид кремния обнаруживает отрицательный коэффициент расширения с повышением температуры [13]. Следует отметить, что добавки примесного диоксида титана в количестве ~ 4% компенсируют объемное расширение кварцевого стекла при повышении температуры до 1000°C [14], что связано с активационными изменениями вращения связи Si – O – Ti.

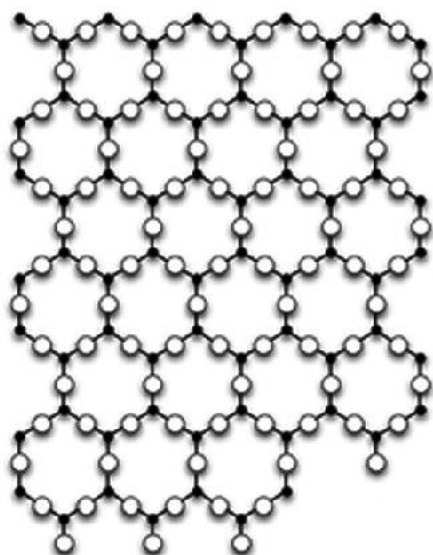


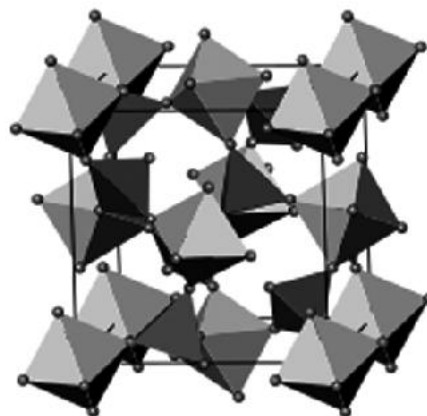
Рис. 4. Кристаллическая структура диоксида кремния (кварц).

**Диоксид циркония.** При нагревании из-за полиморфного превращения моноклинной модификации в более высокотемпературную тетрагональную объем  $ZrO_2$  при 1000°C уменьшается на 9%, из-за чего происходит растрескивание материала [15].

**Вольфрамат циркония.** Кристаллическая структура вольфрамата циркония представлена на рис. 5. У этого соединения ( $ZrW_2O_8$ ) также наблюдается отрицательное тепловое расширение: из-за ослабления тепловых колебаний атомов кислорода при охлаждении материала углы связей W – O – Zr изменяются и "выпрямляются".

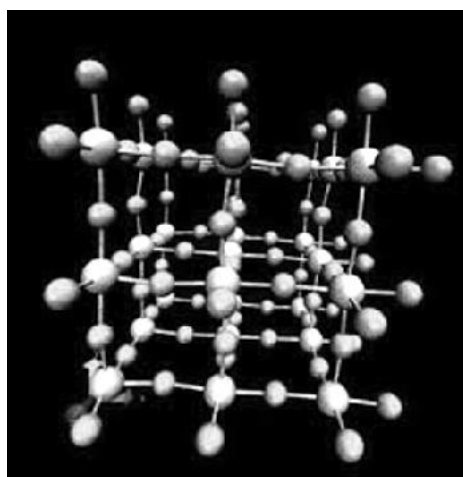
В результате плотность вольфрамата циркония при затвердевании уменьшается [16]. Отрицательный коэффициент теплового расширения вольфрамата циркония наблюдается в интервале от –270 до 770°C.





*Рис. 5. Кристаллическая структура вольфрамата циркония.*

**Фторид скандия.** Температура плавления – 1552°C. Обладает необычным свойством отрицательного теплового расширения, т. е. сжимается при нагревании. Это явление объясняется кварт-осцилляцией ионов фторида. Энергия, заключенная в деформации изгиба связи иона фторида, пропорциональна четвертой степени угла смещения, в противоположность большинству других материалов, в которых она пропорциональна квадрату смещения. В кристаллической решетке атом фтора связан с двумя атомами скандия (рис. 6), и по мере повышения температуры фтор осциллирует более перпендикулярно к направлению своих связей. Это движение заставляет атомы скандия сближаться в толще материала, который в результате сжимается [17].



*Рис. 6. Кристаллическая структура фторида скандия.*

ScF<sub>3</sub> обладает таким свойством при температуре от 10 до 1100 К, выше которой он уже расширяется при нагревании; кроме того, во всем этом температурном интервале материал обладает кубической симметрией при атмосферном давлении. Отрицательное тепловое расширение при очень низких температурах у него довольно сильно выражено (коэффициент теплового расширения составляет ~14 ppm/K в интервале от 60 до 110 К) [18].

**Выводы.** Из приведенных данных видно, что существует ряд веществ, обладающих такими же аномальными физическими свойствами, как вода. Тип кристаллической решетки этих веществ содержит достаточно "пустот" для обеспечения происходящих структурных изменений углов и длин связей образующихся структур.

**Резюме.** Розглянуто фізичні та кристалографічні властивості речовин, що розширюються при кристалізації. Запропоновано пояснення проявлення цих властивостей, яке полягає у формуванні кристалічної ґратки особливого типу – гексагональної, кубічної або тетраедричної при відповідній зміні довжини та кутів зв'язків між атомами (молекулами). Гексооктаедрична структура кристалів для таких речовин є найбільш характерною. Висловлено припущення, що існуючі домішки у вигляді HDO та інші можуть слугувати затравками або стабілізаторами певних кристалічних структур.

*V.V. Goncharuk, O.V. Zuy, O.A. Loboda, V.M. Ogenko*

## **WATER AND OTHER SUBSTANCES WHICH EXPAND UPON SOLIDIFICATION**

### **Summary**

Physical and crystallographic properties of substances, expanding during crystallization were examined. An explanation has been proposed of the manifestation of these properties, which consists in the formation of the crystal lattice of a special type – hexagonal, cubic or tetrahedral with corresponding change in the length and angles of the interatomic (intermolecular) bonds. Hexoctahedral crystal structure of such substances is the most characteristic one. It was suggested that admixtures existing as HDO and others may serve as fuses or stabilizers of certain crystal structures.

## Список использованной литературы

- [1] *Loboda O.A., Goncharuk V.V.* // J. Water Chem. and Technol. – 2009. – **31**, N 2. – P. 98–109.
- [2] *Вест А.* Химия твердого тела. – М.: Мир, 1988. – Ч.1. – с. 274, 282–283.
- [3] *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. – Л.: Гидрометеорологический издат, 1975. – 280 с.
- [4] *Loboda O., Goncharuk V.* // Chem. Phys. Lett. – 2009. – **484**, N 4. – P. 144–147.
- [5] *Goncharuk V.V.* Science about water. – К.: Akadempriodyka, 2014. – 440 p.
- [6] *Huang Y.L., Zhang X., Ma Z. et al.* // Sci. Rep. – 2013. – **3**. – P. 3005.
- [7] *Бетехтин А. Г.* Группа углерода: Курс минералогии /Учеб. пос. – М.: КДУ, 2007. – С. 185. – 721 с.
- [8] *Химическая энциклопедия: В 5 т. / Под ред. И. Л. Кнунянца.* – М.: Сов. энцикл., 1988. – Т. 1. – С. 479.
- [9] *Химическая энциклопедия: В 5 т. / Под ред. И. Л. Кнунянца.* – М.: Сов. энцикл., 1988. – Т. 1. – С. 379–380.
- [10] *Holleman A.F., Wiberg N.* Inorganic Chemistry. – San Diego: Academic Press. – 2001. – 1884 p.
- [11] *Miner W. N., Schonfeld F. W.* //The Encyclopedia of the Chemical Elements. – New York: Reinhold Book Corporation, 1968. – P. 540–546.
- [12] *Zhang Q., Li Q., Li M.* // J. Chem. Phys. – 2013. – **138**, N 4. – P. 044504.
- [13] *Shell S. M., Debenedetti P. G., Panagiotopoulos A. Z.* // Phys. Rev. E. – 2002. – **66**. – P. 011202.
- [14] *Мирошук И.Ф., Огенько В.М., Чуйко А.А., Кислый П.С.* // Хим. технология. – 1985. – № 5. – С. 33–36.
- [15] *Вест А.* Химия твердого тела. – М.: Мир, 1988. – Ч.2.– С. 265.
- [16] *Mary T. A., Evans J. S. O., Vogt T., Sleight A. W.* // Science. – 1996. – **272**, N 5258. – P. 90–92.
- [17] *Li C. W., Tang X., Munoz J. A. et al.* // Phys. Rev. Lett. – 2011. – **107**, N 19. – P. 195504.
- [18] *Greve B. K., Martin K.L., Lee P.L. et al.*// J. Amer. Chem. Soc. – 2010. – **132**, N 44. – P. 15496–15498.

Поступила в редакцию 29.12.2014 г.