

ЛИНЕЙНЫЕ АППРОКСИМАЦИИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ
ЗАВИСИМОСТЕЙ СВОЙСТВ ВОДЫ

Холманский А. С. (asholman@mtu-net. ru)

ГНУ ВНИИ электрификации сельского хозяйства

Получены линейные аппроксимации аномальных температурных зависимостей основных термодинамических свойств воды. Одинаковый вид аппроксимаций связали с эффектами термодинамики кластеров воды.

Важная роль воды в биологических системах обусловлена ее уникальными физико-химическими свойствами [1, 2]. Особый интерес представляют термодинамические свойства воды в диапазоне температур от 0 до $\sim 70^\circ\text{C}$, в котором живые системы сохраняют свою дееспособность. Очевидно, что пониманию механизма участия молекул воды и водной среды в метаболизме должно предшествовать знание закономерностей изменения физических свойств самой воды в указанном диапазоне температур. К таковым свойствам воды можно отнести: плотность, теплоемкость, сжимаемость, динамическую вязкость, скорость звука, поверхностное натяжение. Почти все свойства воды имеют аномальные температурные зависимости с разными значениями критической температуры [2]. Для воды характерно образование за счет водородных связей (H-связи) надмолекулярных динамичных структур – кластеров. Термодинамика кластерных структур, по-видимому, и лимитирует ту или иную аномалию в свойствах воды. Равновесие и кинетика переходов между кластерами, в принципе, должны подчиняться известным законам химической кинетики. Константы реакций и энергии их активаций могут дать информацию о специфике механизма надмолекулярной организации молекул воды, ответственного за ту или иную аномалию ее термодинамических свойств.

Кинетические характеристики физико-химических процессов в воде можно определить из анализа линейных аппроксимаций температурных зависимостей ее свойств в окрестностях критических точек. С этой целью в настоящей работе проанализировали литературные данные по зависимости от температуры выше перечисленных свойств воды.

Результаты работы

Экспериментальные точки брали из следующих источников: плотность (ρ) [3], динамическая вязкость (η) [4], изобарная теплоемкость (C_p) [5], сжимаемость (γ) [6], скорость звука (v) [3], молярный объем (V) [7] и поверхностное натяжение (σ) [8].

Линейные аппроксимации температурных зависимостей приведены на Рис 1 – 5, а константы и энергии активации в Таблице. Линейные аппроксимации температурных зависимостей абсолютных ($\Delta A = |A - A_{кр}|$) или относительных изменений ($\Delta A/A_{кр}$) для всех выше перечисленных свойств воды кроме динамической вязкости и поверхностного натяжения имели одинаковый вид:

$$(\Delta A)^{1/2} = \text{tg } \alpha (1/T - 1/T_{кр}), \quad (1)$$

где $A_{кр}$ – значения характеристики A при критической температуре ($T_{кр}$), $\text{tg } \alpha$ – тангенс угла наклона соответствующей зависимости в координатах $(\Delta A)^{1/2} - 1/T$ или $(\Delta A/A_{кр})^{1/2} - 1/T$. Из формулы (1) следует общий вид зависимости для абсолютных и относительных изменений величин (ρ , C_p , γ , v , V):

$$\Delta A (\Delta A/A_{кр}) = B (\Delta T/T)^2, \quad (2)$$

где $\Delta T = |T - T_{кр}|$, а $B = (\text{tg } \alpha / T_{кр})^2$. Размерность константы B равна размерности A для аппроксимаций абсолютных изменений или безразмерна для относительных изменений A .

Аппроксимации изменений плотности и молярного объема были симметричны относительно критической температуры, то есть они имели одинаковые значения $\text{tg } \alpha$ в пределах ошибки определения экспериментальных точек из исходных графиков и точности самих аппроксимаций. Зависимости для изменений сжимаемости, теплоемкости и скорости звука были асимметричны, то есть их наклоны, и константы B различались в диапазонах температур $T > T_{кр}$ (B_+) и $T < T_{кр}$ (B_-).

Таблица

КОНСТАНТЫ ЛИНЕЙНЫХ АППРОКСИМАЦИЙ ТЕМПЕРАТУРНЫХ
ИЗМЕНЕНИЙ СВОЙСТВ ВОДЫ

Характеристика (А)	Диапазон аппроксимации Δt и ($t_{кр}$) ($^{\circ}C$)	E_a (кДж/моль)	$tg \alpha$	B
Плотность ($\Delta\rho$)	0 — 25 (4)	0	$(2,16 \pm 0,02)10^2$	0,61
Изобарная теплоемкость ($\Delta C_p/C_{кр}$)	0 – 80 (35)	0	$(2,5 \pm 0,1)10^2$ $(1,9 \pm 0,1)10^2$	$B_- = 0,66$ $B_+ = 0,38$
Сжимаемость ($\Delta\gamma$)	0 – 100 (45)	0	$(5,0 \pm 0,1)10^6$ $(4,6 \pm 0,1)10^6$	$B_- = 2,47 \cdot 10^8$ $B_+ = 2,09 \cdot 10^8$
Молярный объем (ΔV)	0 – 90 (4)	0	$(9,2 \pm 0,1)10^2$	11,0
Скорость звука (Δv)	0 – 100 (75)	0	$(1,63 \pm 0,03)10^4$ $(1,74 \pm 0,03)10^4$	$B_- = 2,2 \cdot 10^3$ $B_+ = 2,5 \cdot 10^3$
Динамическая вязкость (η/η_0)	0 – 45 (~22)	19,0 15,0	$(2,3 \pm 0,1)10^3$ $(1,8 \pm 0,1)10^3$	–
Поверхностное Натяжение (σ/σ_0)	0.01 – 80 (~13)	0,06 – 0,6	$(4,1 \pm 0,1) 10^2$	2,56

В силу малости величины $\Delta\rho$ логарифмическая аппроксимация зависимости плотности от обратной температуры также будет близка к линейной, поскольку

$$[\ln(\rho/\rho_{кр})]^{1/2} = [\ln(1 \pm \Delta\rho/\rho_{кр})]^{1/2} \approx [\Delta\rho/\rho_{кр}]^{1/2}. \quad (3)$$

Однако, в окрестности $T_{кр}$ линейность (3) нарушается (Рис 1), что и свидетельствует о неправомерности логарифмической аппроксимации в данном случае. Отметим, что температурная зависимость плотности ртути [3] в отличие от плотности воды остается нелинейной при обоих способах аппроксимации.

Температурную зависимость для вязкости можно аппроксимировать линейной функцией в координатах $\ln(\eta/\eta_0) - 1/T$ (Рис 4) в двух диапазонах 0 – 20 $^{\circ}C$ и 25 – 45 $^{\circ}C$ (η_0 значение вязкости при 0 $^{\circ}C$). Оценку величин энергии активации (E_a) для каждого диапазона сделали, полагая, что

$$\eta \sim \eta_0 \exp[-(E_a/RT)]. \quad (4)$$

При этом $tg \alpha = E_a/R$, где $R = 8,31$ Дж/(К моль). Известно [2], что энергия активации вязкого течения близка к энергии Н-связи (E_H), равной для воды 21,5 кДж моль $^{-1}$. С этой величиной хорошо согласуется оценка E_a для первого диапазона температуры. Температурную точку ~22 $^{\circ}C$, в которой линейная аппроксимация для вязкости испытывает излом можно назвать критической. Отметим, что, и характер зависимости вязкости от давления претерпевает изменение в районе температур 20-30 $^{\circ}C$ [2].

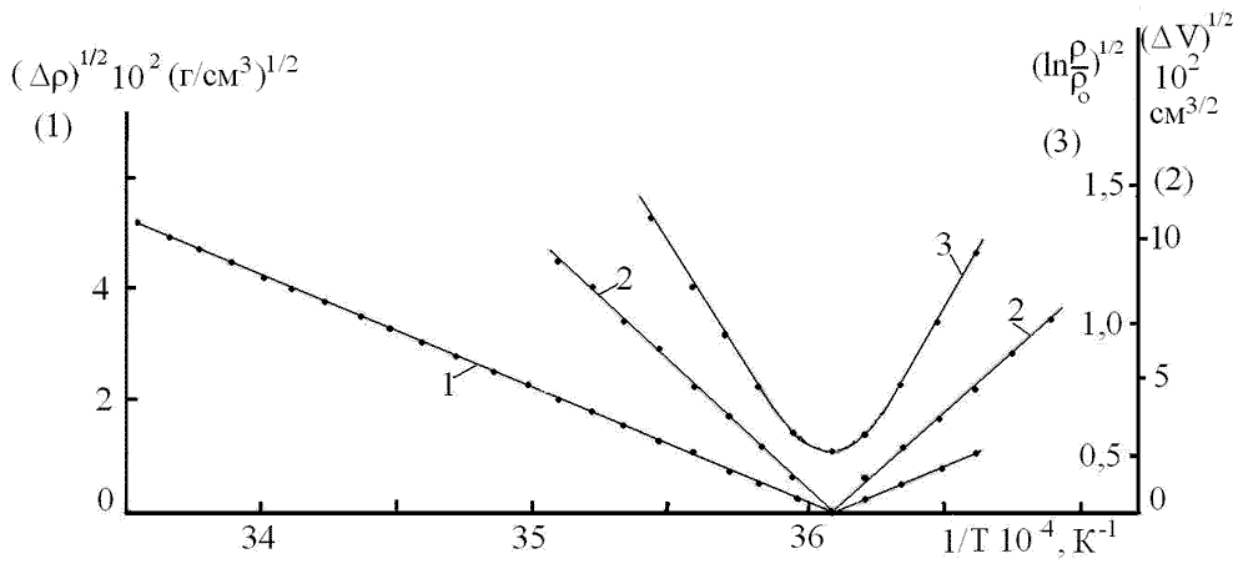


Рис. 1. Аппроксимации абсолютных (1) и относительных изменений (3) плотности и молярного объема (2)

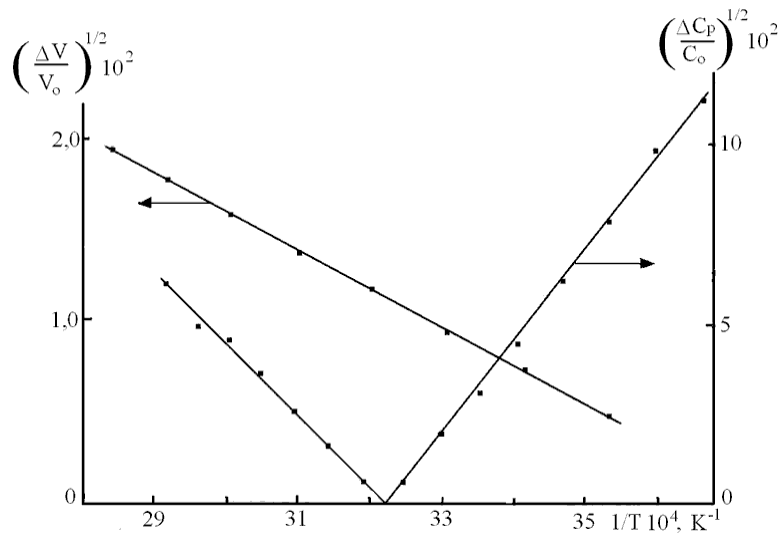


Рис. 2. Аппроксимации относительных изменений изобарной теплоемкости и молярного объема.

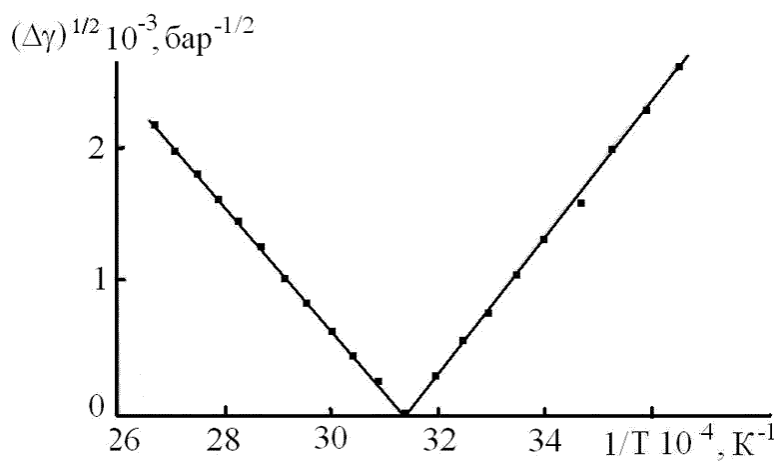


Рис. 3. Аппроксимация абсолютных изменений сжимаемости

Точки температурной зависимости поверхностного натяжения в диапазоне температур от ~13 до 80°C ложились на прямую линию в координатах $|\ln(\sigma/\sigma_0)|^{1/2} - 1/T$ (Рис 5) (σ_0 – поверхностное натяжение при 0,01°C). При этом по аналогии с уравнением (2) можно было представить линейную аппроксимацию в виде:

$$\ln(\sigma/\sigma_0) = -B(\Delta T/T)^2, \quad (5)$$

где $\Delta T = T - T_0$, $B = (\text{tg} \alpha / T_0)^2$, а $T_0 = 256\text{K}$ – точка пересечения линии аппроксимации с осью $1/T$ (Рис 5). Из (5) можно получить аналог зависимости Аррениуса (4):

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/T), \quad (6)$$

если принять за величину E_a выражение:

$$E_a = BR(\Delta T)^2 T^{-1}. \quad (7)$$

По формуле (7) оценили пограничные значения E_a (Таблица).

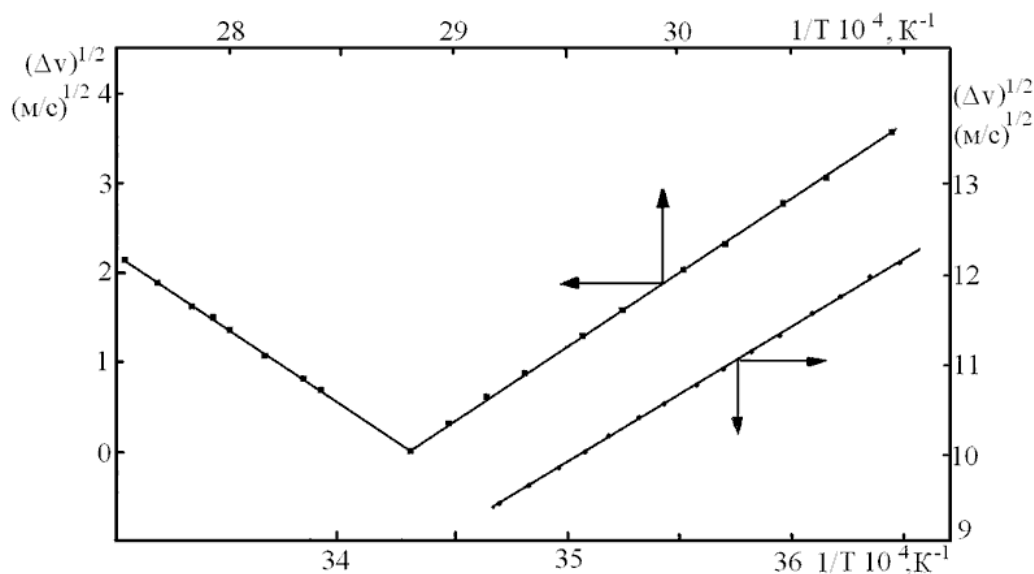


Рис 4. Аппроксимации абсолютных изменений скорости звука

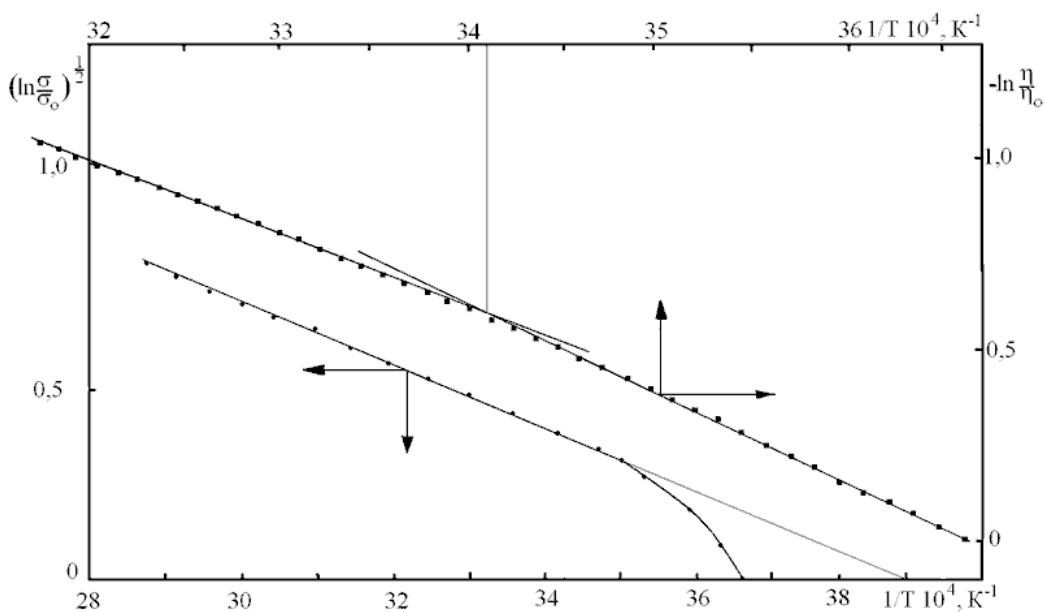


Рис 5. Аппроксимации относительных изменений динамической вязкости и поверхностного натяжения.

Обсуждение результатов

Обычно экспериментальные точки температурных зависимостей характеристик воды аппроксимируют полиномными функциями температуры, путем подбора коэффициентов и

показателей степеней [3]. К примеру, значения поверхностного натяжения воды в диапазоне температур от 0,01 до 370°C с большой точностью аппроксимирует функция [8]:

$$\sigma = 235,5 (\Delta T/T_c)^{1,256} [1 - 0,625(\Delta T/T_c)]. \quad (8)$$

Где $T_c = 647,096\text{K}$. Аналогичная, нелинейная аппроксимация экспериментальной температурной зависимости относительного молярного объема дана в [2]:

$$\Delta V/V_{кр} = 0,272 (\Delta T/T_{кр})^3. \quad (9)$$

Здесь $T_{кр} = 3,984^\circ\text{C}$. Безукоризненные с точки зрения математики и практически полезные аппроксимации типа (8) и (9), как правило, не содержат в себе какой-либо информации о механизмах термодинамических процессов. Отметим, что экспериментальные точки $\Delta V/V_{кр}$, взятые из [2], также как и значения ΔV удовлетворяют уравнению (2) (Рис 2).

Плотность и молярный объем воды связаны между собой очевидным соотношением:

$$V_{кр} \rho_{кр} = (V_{кр} + \Delta V) (\rho_{кр} + \Delta \rho),$$

из которого следует:

$$\Delta \rho / \rho_{кр} = |\Delta V / V_{кр}| \text{ или } \Delta V / \Delta \rho = V_{кр} / \rho_{кр}.$$

С учетом того, что $V_{кр} = 18,016 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$, а $\rho_{кр} = 0,99997 \text{ г/см}^3$, отношение $\Delta V / \Delta \rho$ будет равно 18,02. С другой стороны, из наших результатов следует, $\Delta V / \Delta \rho = V_v / V_p = 11,0 / 0,61 = 18,03$. Хорошее согласие величин свидетельствует о достаточной точности полученных нами аппроксимаций.

Полученные линейные аппроксимации (2) для плотности, теплоемкости, сжимаемости и скорости звука свидетельствуют о наличии универсального физического механизма, лежащего в основе аномалий термодинамических свойств воды. Главной особенностью данного механизма является безбарьерный характер его кинетики. Данный факт можно объяснить наличием двух стадий в механизме перестройки надмолекулярной структуры воды. Элементарной ячейкой структурированной воды являются тетраэдральные кластеры, содержащие связанные между собой Н-связями четыре (4-тетраэдр) или пять молекул H_2O (объемно центрированный 5-тетраэдр). Из этих тетраэдров образуются более сложные структуры кластеров с различной плотностью наполнения их объемов молекулами воды. В силу этого жидкую воду можно считать гетерогенной средой.

Равновесие и переходы между 4- и 5-тетраэдрами, а также и между более сложными кластерами с участием свободных молекул воды включают химическую стадию (разрыв водородной связи) и диффузную (миграция молекулы воды в полость или из полости кластера). Качественно аппроксимации типа (2) можно объяснить, используя положения химической кинетики гетерогенных процессов [9] и близость E_a для динамической вязкости к энергии водородной связи – E_n . Скорость гетерогенной реакции перестройки кластерной структуры воды будет пропорциональна произведению константы скорости химической реакции и коэффициента диффузии (D) [9]:

$$W \sim K_{хим} D. \quad (10)$$

Подставив в (10) выражение для $D \sim T/\eta = T/\exp(-E_a/RT)$ и $K_{хим} \sim T \exp(-E_n/RT)$, получим, с учетом $E_a \approx E_n$:

$$W \sim T^2. \quad (11)$$

Вблизи критической точки основную роль в термодинамических процессах будут играть тепловые кванты $k(\Delta T)$ ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж К}^{-1}$). В пределах соотношения $\Delta T \ll T$, пренебрегая зависимостью ΔA в (2) от T и полагая $\Delta A \sim W$, из (11) получим:

$$\Delta A \sim (\Delta T)^2. \quad (12)$$

Появление энергии активации (E_σ) в аппроксимации температурной зависимости поверхностного натяжения воды, по-видимому, обусловлено спецификой гетерогенных реакций кластеров на границе раздела жидкость-пар, из-за которой, к примеру, мог нарушиться баланс между E_a и E_n , и вместо (2) аппроксимация для σ приобрела вид (6).

Заключение

Полученные в работе одинаковые по форме линейные аппроксимации аномальных температурных зависимостей плотности, теплоемкости, скорости звука и сжимаемости в диапазоне температур от 0 до 70°C свидетельствуют об универсальности механизма перестройки надмолекулярной структуры воды, отвечающего за аномалии ее термодинамических свойств.

Отсутствие активационного барьера в перестройках кластерных структур воды, отвечающих за аномалии указанных термодинамических свойств воды, может играть существенную роль в энергетике метаболизма и в процессах самоорганизации живых систем.

Литература

1. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды. М., 1987.
2. Martin Chaplin <http://www.isbu.ac.uk/water>
3. Физические величины. Справочник. М., 1991
4. Справочник. <http://www.eurolab.ru/sprav.htm>
5. The structure and properties of water / Ed. by Eisenberg D., Kauzmann W. Oxford University. 1969
6. Fine R. A., Millero F. J. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59, P. 5529
7. Физическая энциклопедия. Тт. 1 – 5. 1995
8. LAPWS. <http://www.iapws.org/relguide/surf.pdf> 2.
9. Фридрихберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л. 1984. 308 с.