

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 ( $\rho$ ) [3], динамическая вязкость ( $\eta$ ) [4], изобарная теплоемкость ( $C_p$ ) [5], сжимаемость ( $\gamma$ ) [6], скорость звука ( $v$ ) [3], молярный объем ( $V$ ) [7] и поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) [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 ( $\rho$ ,  $C_p$ ,  $\gamma$ ,  $v$ ,  $V$ ):

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

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 $\Delta t$ 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 ( $\Delta V$ )	0 – 90 (4)	0	$(9,2 \pm 0,1)10^2$	11,0
Скорость звука ( $\Delta v$ )	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 ( $\eta/\eta_0$ )	0 – 45 (~22)	19,0 15,0	$(2,3 \pm 0,1)10^3$ $(1,8 \pm 0,1)10^3$	–
Поверхностное Натяжение ( $\sigma/\sigma_0$ )	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 $^{\circ}C$  ( $\eta_0$  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].

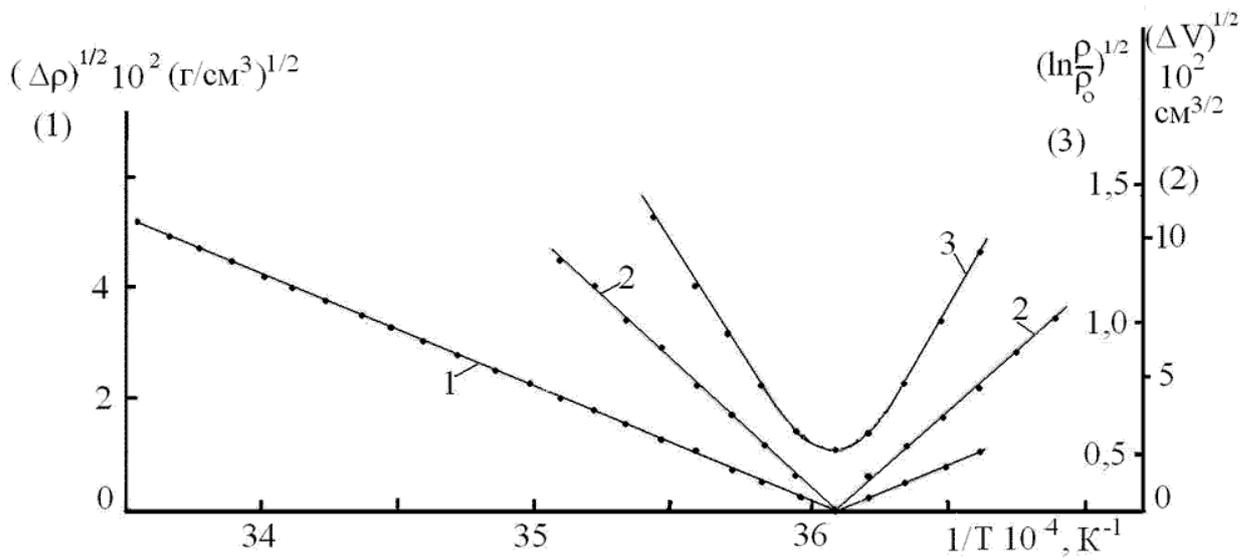


Рис. 1. Аппроксимации абсолютных (1) и относительных изменений (3) плотности и молярного объема (2)

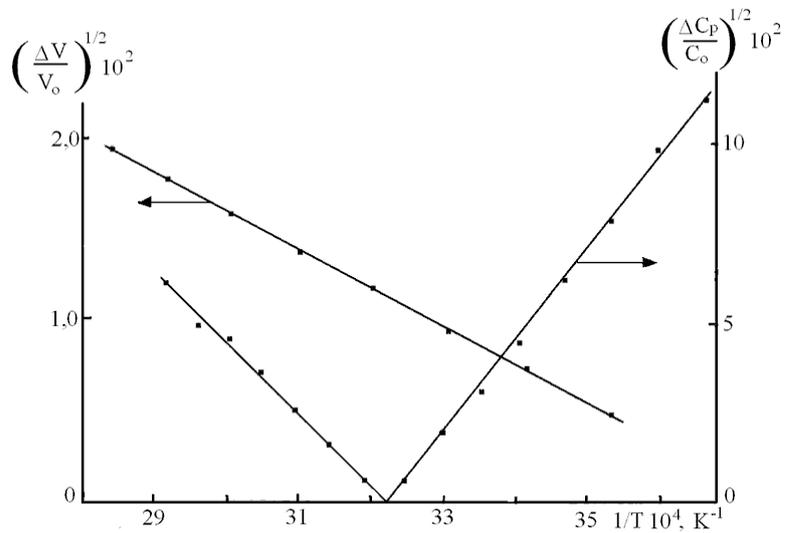


Рис 2. Аппроксимации относительных изменений изобарной теплоемкости и молярного объема.

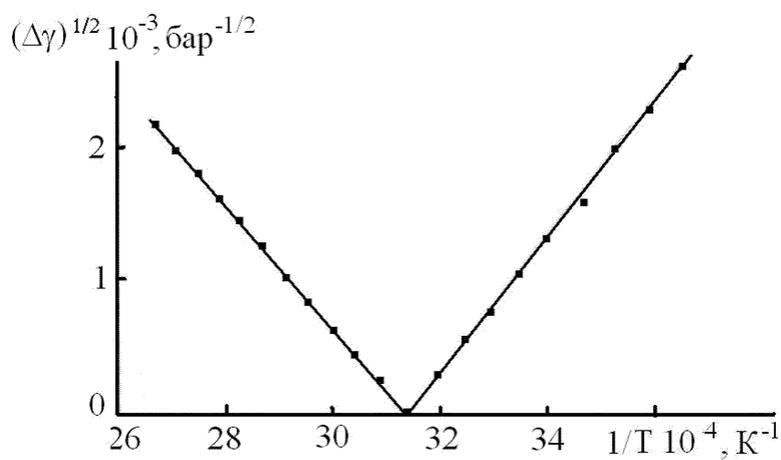


Рис 3. Аппроксимация абсолютных изменений сжимаемости

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) ( $\sigma_0$  – 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).

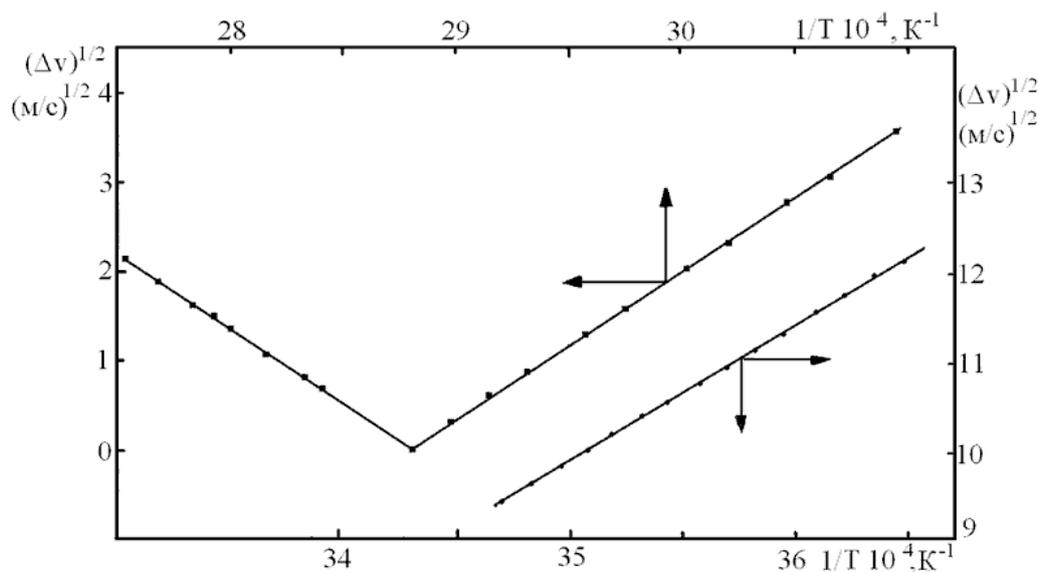


Рис 4. Аппроксимации абсолютных изменений скорости звука

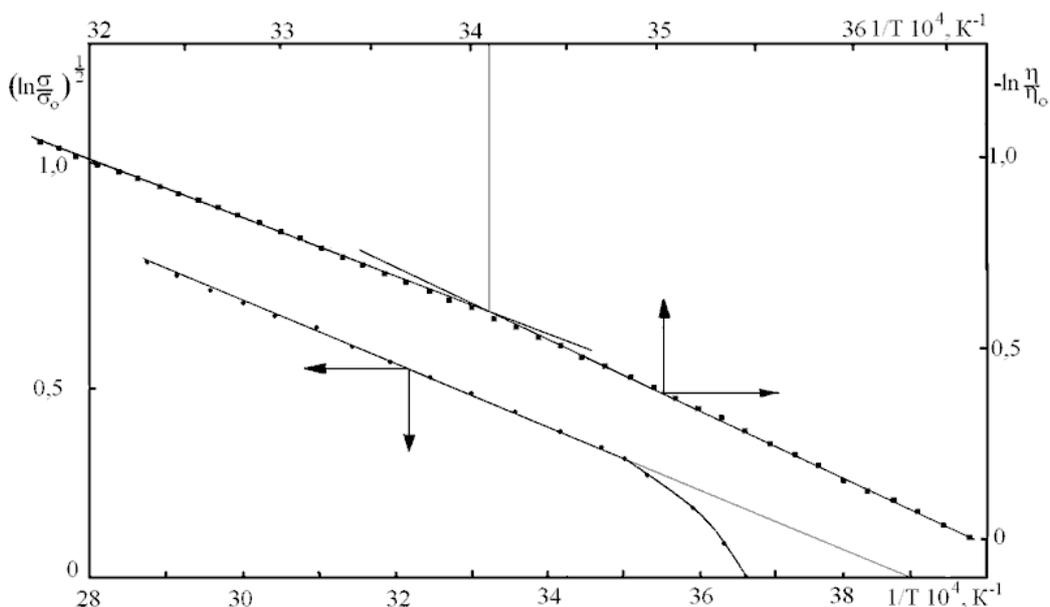


Рис 5. Аппроксимации относительных изменений динамической вязкости и поверхностного натяжения.

### 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  $\Delta V$  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  $\text{H}_2\text{O}$  (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  $\Delta A$  в (2) от  $T$  и полагая  $\Delta A \sim W$ , из (11) получим:

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

Появление энергии активации ( $E_\sigma$ ) 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  $\sigma$  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.