

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ В ИНТЕРВАЛЕ
ТЕМПЕРАТУР 0–100°C И ДАВЛЕНИЙ 1–9 КБАР

© 2021 г. В. Г. Приданов^{а,*}, В. И. Хоничев^{а,**}

^а Новосибирский государственный педагогический университет, 630055 Новосибирск, Россия

*e-mail: valerij.pridanoff@yandex.ru

**e-mail: vit.1939@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.03.2020 г.

После доработки 01.03.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

На основе численного анализа экспериментальных данных по скорости звука и коэффициенту теплового расширения воды представлено подробное термодинамическое описание ее свойств в интервале давлений 1 бар $< p < 9$ кбар и температур $0^\circ\text{C} < t < 100^\circ\text{C}$. Данный интервал давлений и температур, на наш взгляд, наиболее интересен с точки зрения исследования микроструктуры воды.

Ключевые слова: давление, температура, уравнение состояния, численный эксперимент, программа “Агرافер”, изотермы, изобары, изотермическая сжимаемость

DOI: 10.31857/S0044453721010234

Структура и динамические свойства воды ввиду огромной роли ее в природе – тема многочисленных научных публикаций. Достаточно полный их обзор дан в работе [1]. Вода обладает весьма сложной микроструктурой, до сих пор являющейся предметом дискуссий. Традиционно микроструктуру жидкой воды связывают со склонностью ее молекул образовывать четыре водородные связи с тетраэдрической ориентацией [2].

В результате компьютерного моделирования ее структуры было установлено, что сетка водородных связей рыхлая, в ней при всех температурах довольно велика доля больших полостей (“дыр”), остающихся пустыми, и в которых можно поместить как минимум одну молекулу [3].

Сравнительно недавно (2011 г.) были проведены прецизионные рентгеновские эксперименты [4], приведшие авторов этой работы к сомнению в справедливости традиционной картины микроструктуры воды. Авторы [4] полагают, что вода представляет собой смесь двух жидкостей с разным внутренним строением: одна из них флуктуирующая жидкость низкой плотности с тетраэдрически ориентированными водородными связями, другая – жидкость с высокой плотностью и существенно разрушенными водородными связями.

Таким образом, непростая проблема микроструктуры воды еще более усложняется. Решение же этой проблемы играет очень важную роль, поскольку стали бы понятны причины многих аномальных свойств воды.

Хотелось бы в связи с проблемами микроструктуры воды обратить внимание на следующее. Практически все экспериментальные работы и численное моделирование структуры воды проводятся при нормальном давлении. Что происходит со структурой воды при повышении давления? В этой связи представляет интерес работа [5]. В ней экспериментально исследовалась зависимость среднего расстояния R_{00} между молекулами при $t = 20^\circ\text{C}$ в зависимости от давления. Анализ этой зависимости показывает, что при давлении $p \geq 5$ кбар расстояние R_{00} ведет себя так же, как и в нормальной гомогенной жидкости, а именно слабо и монотонно уменьшается при повышении давления.

В интервале же давлений $p_0 < p < 5$ кбар расстояние R_{00} ведет себя довольно необычно. При давлении $p \approx 2$ кбар оно принимает минимальное значение, а при увеличении давления вплоть до $p \approx 5$ кбар не только не уменьшается, а напротив, возрастает. Понятно, что обоснованность тех или иных гипотез, связанных с этим вопросом, требует знания физических свойств воды при достаточно больших давлениях.

Цель данной работы – на основе экспериментальных данных по скорости $C(p, t)$ звука в воде [6] и коэффициента изобарного теплового расширения $\alpha(p, t) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ [7, 8] (эти данные после обработки приведены в Приложении, табл. 1, 2) представить подробное описание термодинами-

Таблица 1. Значения коэффициентов $A(\Delta p)$, $B(\Delta p)$

Δp , кбар	0	1	2	3	4
$A(\Delta p)$	0.0885	0.0448	0.0238	0.0151	0.0104
$B(\Delta p)$	-7.125×10^{-4}	-0.890×10^{-4}	0.95×10^{-4}	6.563×10^{-5}	9.375×10^{-6}
Δp , кбар	5	6	7	8	9
$A(\Delta p)$	0.0108	0.0154	0.0263	0.0333	0.0375
$B(\Delta p)$	1.203×10^{-4}	-3.659×10^{-4}	-7.5×10^{-4}	-1.041×10^{-3}	-1.25×10^{-3}

Таблица 2. Зависимость γ от Δp

Δp , кбар	0	1	2	3	4
$\gamma(\Delta p, 40^\circ\text{C})$	1.028114	1.036737	1.045315	1.054	1.062765
Δp , кбар	5	6	7	8	9
$\gamma(\Delta p, 40^\circ\text{C})$	1.071597	1.080204	1.090011	1.100489	1.11334

ческих свойств воды в интервале давлений 1 бар $< p < 9$ кбар – верхней границы экспериментальных данных работы [6]. Интервал температур, рассматриваемый в работе: $0^\circ\text{C} < t < 100^\circ\text{C}$.

Воспользуемся данными по скорости звука (Приложение, табл. 1) и соотношением для определения объема $V(p, t)$ воды:

$$C^2 = -\frac{C_p/C_v}{M} \frac{V^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}. \quad (1)$$

Здесь C_p , C_v – теплоемкости при постоянных давлении и объеме; V – объем одного моля жидкости; M – молярная масса. Примем в качестве первого приближения предположение о независимости $\gamma(p, t) = C_p/C_v$ от давления $\gamma(p, t) \approx \gamma(p_0, t)$. Тогда из (1) получаем

$$V(p, t) = \frac{V(p_0, t)}{1 + \frac{V(p_0, t)\gamma(p_0, t)}{M} \int_{p_0}^p \frac{dp}{C^2(p, t)}}. \quad (2)$$

Интегрирование (2) проводилось численно системой “Agrafer”. Последующая на основе полученных результатов оценка коэффициента изобарного теплового расширения приводит к большим погрешностям. Дело в том, что коэффициент $\alpha(p, t)$ очень мал ($\approx 10^{-4}$) и использованному

методу получения $V(p, t)$ на основе (2) в предположении $\gamma(p, t) \approx \gamma(p_0, t)$ не хватает точности.

В дальнейшем в качестве основы используют экспериментальные данные непосредственно по самому коэффициенту изобарного теплового расширения воды [7, 8]. Экспериментальные данные в указанных работах выполнены в мелко-масштабном графическом виде. В табл. 2 Приложения они представлены после соответствующей обработки. Данные этой таблицы удовлетворительно описываются следующей эмпирической формулой:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 10^{-4} \{4 + A(\Delta p)(t - 40) + B(\Delta p)(t - 40)^2\}, \quad \Delta p = p - p_0. \quad (3)$$

Значения Δp везде даны в килобарах, t – температура, $^\circ\text{C}$; $\Delta p = p - p_0$, $p_0 = 1$ бар. Коэффициенты $A(\Delta p)$, $B(\Delta p)$ приведены в табл. 1.

Интегрирование (3) дает для объема $V(\Delta p, t)$ следующее соотношение:

$$V(\Delta p, t) = V(\Delta p, 40^\circ\text{C}) \times \exp\{-0.016 + 10^{-4} f(\Delta p, t)\}, \quad (4)$$

$$f(\Delta p, t) = 4t + \frac{1}{2} A(\Delta p, t)(t - 40)^2 + \frac{1}{3} B(\Delta p, t)(t - 40)^3.$$

Далее везде рассматривался 1 моль воды. В выражении (4) удобно было выбрать в качестве амплитуды объем при $t = 40^\circ\text{C}$. Для сравнения на рис. 1 представлены распределения объемов V при $t = 0$ и 96.5°C , полученные по формуле (2) (пунктир) и по формуле (4). Видно, что полученные данные по зависимости объема от давления качественно совпадают. Отсюда можно сделать вывод, что, во-первых, проделанная обработка графического материала имеет небольшую погрешность, и, во-вторых, формула (4) позволяет в отличие от (2) вычислять производную по температуре с удовлетворительной точностью. Следует обратить внимание также на то, что в (4) в качестве амплитуды взято $V(\Delta p, 40^\circ\text{C})$ первого приближения и, таким образом, это значение должно быть в дальнейшем уточнено.

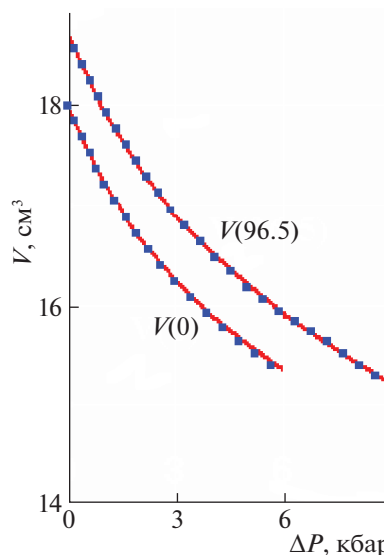


Рис. 1. Распределения объемов.

Далее, подставляя полученные значения $V(p, t)$ в (2), находим в том же первом приближении $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T(p, t)$. Зная эти величины, можно получить значения внутренней энергии $U(p, t)$ в первом приближении. Для этого используем соотношение из работы [9]:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -TV\alpha - (\Delta p + p_0)\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (5)$$

а из (5) следует искомое соотношение

$$U(\Delta p, t) = U(0, t) + \int_0^{\Delta p} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp, \quad (6)$$

которое численно интегрируется системой “Agrafer”.

Чтобы не перегружать работу, здесь не приводятся численные значения величин, рассчитанных в первом приближении. Полученные значения для V , $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, U дают возможность получить в первом же приближении распределения C_p и C_v ,

а, следовательно, и γ с помощью соотношений из той же работы [9]:

$$C_p = \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_p + (\Delta p + p_0)V\alpha, \quad (7)$$

$$C_v = C_p + T \frac{(V\alpha)^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}. \quad (8)$$

Сейчас можем получить значения термодинамических величин воды в окончательном варианте (второе приближение). Приведем зависимость γ от Δp при температуре $t = 40^\circ\text{C}$ первого приближения в табл. 2.

Видно, что при больших давлениях величина γ отличается от единицы на $\sim 10\%$.

Подставляя эти данные в (2) и учитывая, что сейчас γ нельзя выносить из-под знака интеграла, получаем при численном интегрировании во втором приближении амплитуду $V(\Delta p, 40^\circ\text{C})$ (табл. 3).

Фактически соотношение (4) с амплитудой $V(\Delta p, 40^\circ\text{C})$ из табл. 3 представляет собой *термическое уравнение состояния* жидкой воды, справедливое до давления ~ 9 кбар.

Таблица 3. Величины амплитуды $V(\Delta p, 40^\circ\text{C})$ при различных Δp

Δp , кбар	0	1	2	3	4
$V(\Delta p, 40^\circ\text{C})$	18.15628	17.45764	16.91526	16.47667	16.11069
Δp , кбар	5	6	7	8	9
$V(\Delta p, 40^\circ\text{C})$	15.79766	15.52434	15.28126	15.06177	14.86108

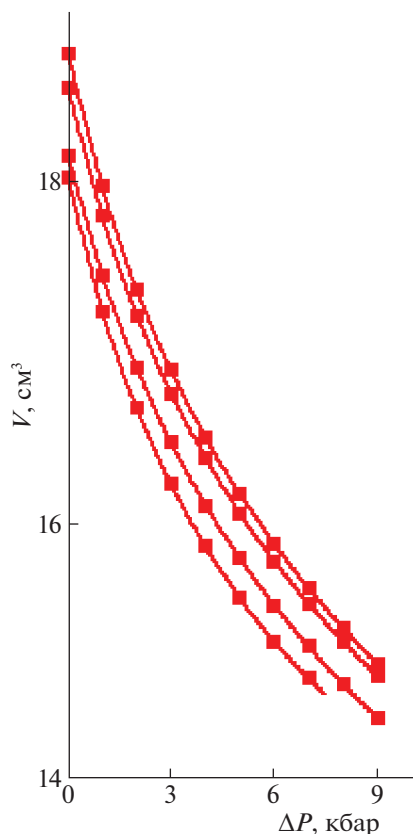


Рис. 2. Зависимости объема от давления.

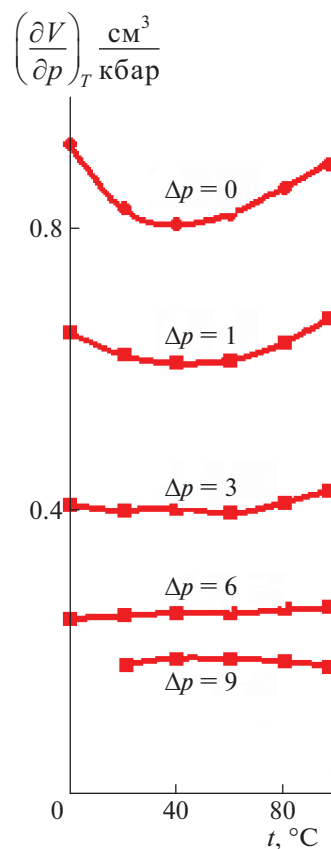


Рис. 3. Изобары производных $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$.

Подставляя эти значения в (4), находим распределение объема $V(\Delta p, t)$ (Приложение, табл. 3). Для иллюстрации на рис. 2 представлены зависимости объема V от давления для температур $t = 0, 40, 80, 96.5^\circ\text{C}$. Подставляя $V(\Delta p, t)$ и $\gamma(\Delta p, t)$ в (1), находим во втором приближении $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$. Значения $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ меньше 0. В Приложении (табл. 4) приводятся значения модуля этой величины. На рис. 3 и 4 представлены изобары и изотермы этой величины. Дано сравнение со значениями первого приближения. Так как изотермы от 0°C до 96.5°C охватывают очень узкую область, то первое приближение дано только для 0°C .

Из (5) следует выражение для внутренней энергии

$$U(\Delta p, t) = U(0, t) + \int_0^{\Delta p} V(1 - \alpha t) dp - \Delta p V + p_0 \{V(0, t) - V(\Delta p, t)\}. \quad (9)$$

В (9) используется не $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, как в (6), а непосредственно экспериментально определенная величина $\alpha(\Delta p, t)$.

Значения $U(0, t)$ взяты из работы [10]. На рис. 5 и 6 представлены изотермы и изобары этой величины. Численные значения представлены в табл. 5 Приложения.

Далее, используя в формулах (7) и (8) второе приближение для величин $U, V, \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, получаем в окончательном виде теплоемкости C_p и C_v и γ (табл. № 6–8 Приложения).

Для определения энтропии $S(\Delta p, t)$ воспользуемся значениями $C_p(\Delta p, t)$ и соотношением

$$S(\Delta p, t) = S(\Delta p, 0) + \int_0^t \frac{C_p(\Delta p, t)}{T} dt. \quad (10)$$

Начальные данные для энтропии $S(\Delta p, t)$ определяем из следующих выражений:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(p, t)} = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(p, t)} \frac{\partial(p, V)}{\partial(p, V)} = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

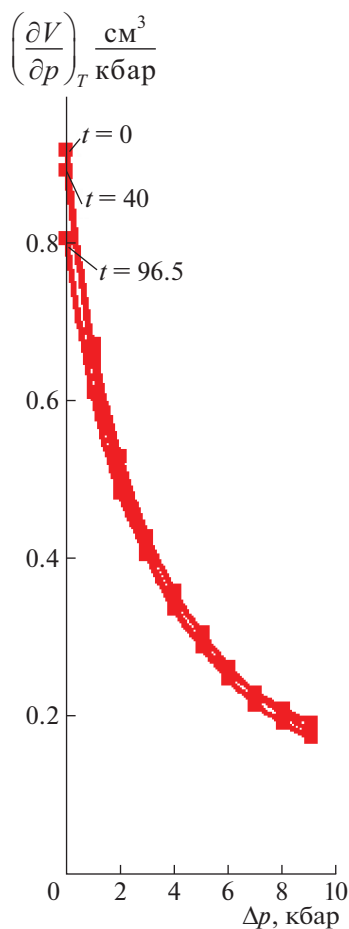


Рис. 4. Изотермы производных $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$.

Отсюда следует

$$S(\Delta p, 0) = S(0, 0) - \int_0^{\Delta p} \alpha(\Delta p, 0) V(\Delta p, 0) dp, \quad (11)$$

$$S(0, 0) = -1.8015 \times 10^{-3} \text{ Дж/К [10].}$$

Воспользовавшись далее табл. 2 и 3 Приложения после численного интегрирования, получаем $S(\Delta p, 0)$ (рис. 7 и 8; Приложение, табл. 9).

В Приложении (табл. 10) представлены численные значения изотермической сжимаемости $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$. Численные значения внутреннего давления даны в Приложении (табл. 11)

$$P_{in} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{T\alpha V}{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]} - (\Delta p + p). \quad (12)$$

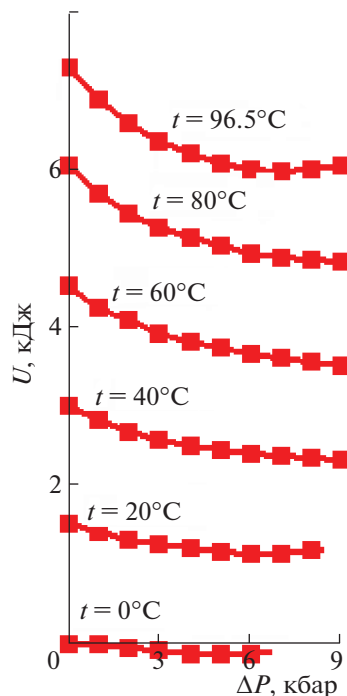


Рис. 5. Изотермы внутренней энергии.

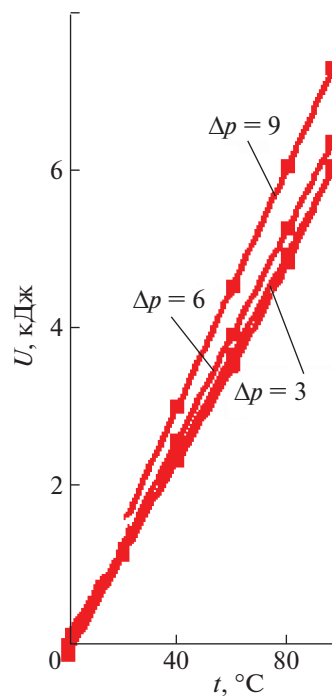


Рис. 6. Изобары внутренней энергии.

Следует заметить, что в отношении знака в определении P_{in} есть и другая точка зрения [11].

Таким образом, на основе экспериментальных данных по скорости звука и коэффициенту изо-

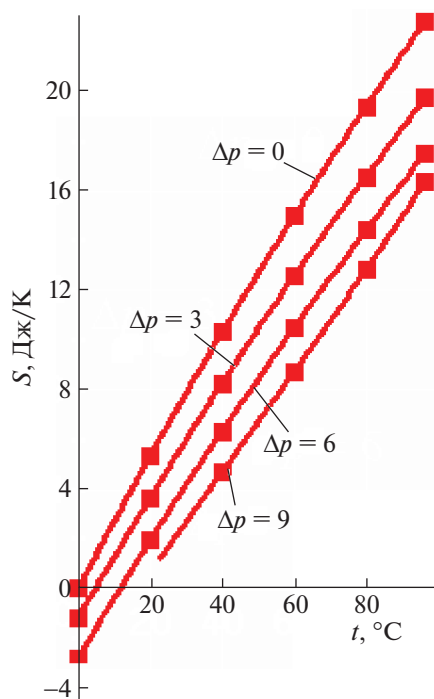


Рис. 7. Изобары энтропии.

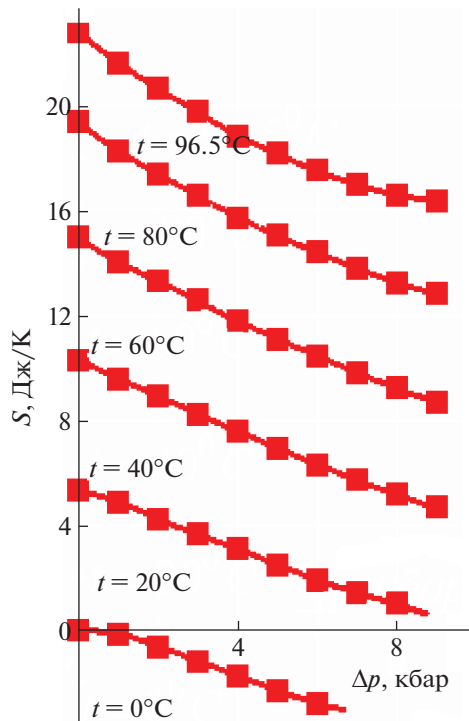


Рис. 8. Изотермы энтропии.

барического теплового расширения получено полное термодинамическое описание свойств воды в интервале температур $0^\circ\text{C} < t < 100^\circ\text{C}$ и в интервале давлений $1 \text{ бар} < p < 9 \text{ кбар}$. Поведение ряда термодинамических величин при умеренно больших давлениях оказывается весьма любопытным и требует своего физического истолкования на основе гипотез о микроструктуре воды.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы доступны в электронной версии журнала по адресу DOI: 10.31857/S0044453721010234.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. 2006. Т. 47. С. 5.
2. Волошин В.П., Желиговская Е.А., Маленков Г.Г. и др. // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. № 3. С. 31.
3. Волошин В.П., Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И. и др. // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. № 3. С. 451–458.
4. Nilsson A., Petersson L.D.M. // Chem. Phys. 2011. V. 389. P. 1–34.
5. Orhulkov A.V., Demianets Yu.Nu., Gorbaty Yu.E. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 2.
6. Smith A.H., Lawson A.W. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. № 3. P. 351.
7. Эйзенберг Д., Кауцман. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 181 с.
8. Bridgmen P.W. The Physics of High Pressure of Water. Bell., London: Bell., 1931.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1954.
10. Галдин В.Д. Генераторы теплоты. Омск: СибАДИ, 2013.
11. Карцев В.Н., Штыков С.Н., Панкин К.Е., Батов Д.В. // Наука и технология. 2012. № 2. С. 65.