

УДК 5.53,538.955

КОГЕЗИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖИДКОЙ ВОДЫ С ПОЗИЦИЙ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

© 2020 г. А. А. Волков¹, А. А. Васин^{1, *}, А. А. Волков мл.²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

*E-mail: alexcampeones@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.07.2019 г.

После доработки 30.08.2019 г.

Принята к публикации 27.09.2019 г.

В рамках ион-молекулярной модели воды, предполагающей высокую концентрацию короткоживущих ионов H_3O^+ и OH^- и их протонный обмен с нейтральными молекулами H_2O , найдено, что когезия воды реализуется в форме электростатического взаимодействия осциллирующих ионов с окружающими их молекулярными диполями. Показано, что эти осцилляторы с частотой 5 ТГц ответственны за теплоемкость.

DOI: 10.31857/S0367676520010329

ВВЕДЕНИЕ

Атомно-молекулярное устройство жидкой воды до сих пор с определенностью не установлено, оно активно дискутируется в литературе. Общепринято, что вода представляет собой ансамбль неделимых молекул H_2O , скрепленных сеткой водородных связей [1, 2]. Этой идее следуют все современные исследования [3]. Проблемным остается вопрос о том, как в сетке водородных связей осуществляется вращательно-поступательное движение молекул H_2O , ответственное за неимоверное многообразие свойств воды — механических, тепловых, электрических [4].

Система водородных связей считается неотъемлемым атрибутом жидкой воды, резервуаром ее внутренней энергии. Энергию отдельной водородной связи исчисляют прямым делением энтальпии испарения воды ($2240 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ при температуре кипения) на концентрацию молекул ($55.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и 4 связи на молекулу. Результат: 10 кДж (или 0.1 эВ) на связь. Считается, что связи рвутся и восстанавливаются за пикосекундные времена, позволяя молекулам в момент свободы вращаться и трансляционно перемещаться [4]. Современные модели такой динамики сложны и специфичны. Поиск ясной физической модели остается актуальным: “Water’s structure and dynamics continue to defy a simple, consistent description” [4].

В работе [5] мы описали диэлектрические спектры жидкой воды моделью, в которой понятие водородной связи не используется. Воду мы представили в виде плотного газа частиц — молекул и ионов, претерпевающих тепловые столкновения и обменивающихся протонами, другими словами, друг в друга превращающихся. Модель успешно описала электродинамику воды с неожиданным условием — присутствием в воде высокой концентрации ионов, на 7 порядков превышающей принятую ($1.5 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ вместо $6.6 \cdot 10^{19}$ ионов обоих знаков для pH 7).

Высокая концентрация разделенных зарядов означала бы наличие в воде электрического поля с высокой плотностью энергии, способного служить связующим (когезионным) фактором жидкой воды, по сути, быть материальным воплощением сетки водородных связей. В настоящей работе, опираясь на представления электростатики и гидродинамики, мы исследуем возможность описания моделью тепловых свойств воды — теплоты испарения и теплоемкости.

МОДЕЛЬ

На рис. 1 представлена модельная среда со структурой жидкой воды. Кружками показаны молекулы H_2O диаметром $d = 2.8 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, разделенные дистанцией в четверть диаметра $\delta = 0.7 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ [1, 3]. Обычно такой набор молекул показывают

опутанным сеткой водородных связей: соединяют кружки линиями.

В нашем случае молекулы свободны. Среда представляет собой плотный газ, молекулы которого совершают тепловое столкновительное движение. Разлет молекул, по нашему предположению, сдерживается кулоновским полем присутствующих в среде ионов H_3O^+ и OH^- (отмечены значками “+” и “-”). Ионы представляют собой молекулы H_2O , обладающие лишним протоном или в них нехватает протона. Заряженный ион является центром притяжения и поляризации для окружающих нейтральных дипольных молекул H_2O . Среда выглядит состоящей из централизованных ионами молекулярных сгустков, состоящих из n молекул.

При столкновениях лишние протоны и дырки меняют “хозяина”. Заряды переходят от молекулы к молекуле так, что молекулы и ионы взаимопревращаются: периодически каждая молекула становится заряженным ионом, а каждый ион — нейтральной молекулой. Заряженные центры хаотически блуждают. Вместе с зарядами перемещаются окружающие их поляризационные клетки (централизованная ионом поляризационная конфигурация). Ионы в гидратной оболочке движутся как большие частицы переменного состава.

Считаем, что движение частиц в воде подчиняется закону броуновской диффузии. Это значит, что в процессе диффузии реализуется непрерывное восстановление структуры молекул с шагом ℓ и ионов с шагом L , где ℓ и L расстояния между центрами, соответственно, молекул и ионов. Предполагаем, что выполняется условие плотной упаковки сфер, так что концентрация молекул N_0 среды равна

$$N_0 = \sqrt{2}/l^3. \quad (1)$$

Концентрацию, в свою очередь, рассматриваем, как отношение плотности воды ρ к ее молекулярной массе $m_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-26}$ кг: $N_0 = \rho/m_{\text{H}_2\text{O}}$, где базовой характеристикой модельной среды на рис. 1 считаем справочную плотность жидкой воды ρ [6], а величины N_0 и ℓ производными от нее. При комнатной температуре $\rho = 10^3$ кг $\cdot$ м $^{-3}$, $N_0 = 3.3 \cdot 10^{28}$ м $^{-3}$ и $\ell = 3.5 \cdot 10^{-10}$ м. Зазор между молекулами в первом приближении равен $\delta \sim \ell - d \sim 7$ Å, где $d = 2.8 \cdot 10^{-10}$ м — диаметр молекулы H_2O [1].

Локальные перестройки происходят за пикосекунды. Временной масштаб определяется тепловой скоростью молекулы $v = \sqrt{3kT/m_{\text{H}_2\text{O}}}$ и соответственно, временем пролета ею расстояния δ : $t = \delta/v$.

В динамическом поведении среда имеет описанное Френкелем [7] свойство твердого тела: в процессе диффузного теплового движения ион

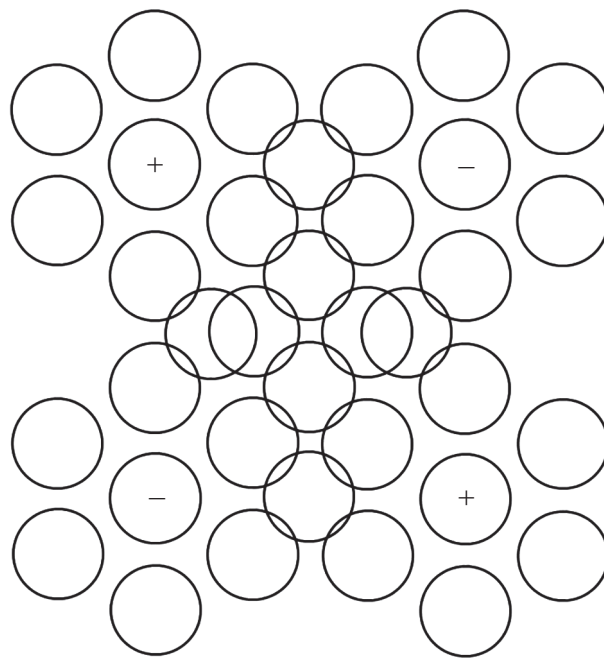


Рис. 1. Ион-молекулярная модель жидкой воды. Кружки — молекулы H_2O , плюсы — лишние протоны на молекулах (ион H_3O^+), минусы — дырки от протонов (ион OH^-). Наслоение кружков в центре рисунка символизирует трехмерность среды.

(кружок с плюсом или минусом на рис. 1) на некоторое время прерывает трансляционное перемещение и осциллирует внутри клетки из поляризованных молекул (диполей). Как всякая система колеблющихся зарядов, такой осциллятор испускает/поглощает электромагнитное излучение. Это осцилляторное движение, по нашему предположению, проявляет себя в спектрах инфракрасного поглощения в форме пика на частоте 5.3 ТГц [5].

В работах, в которых упоминается пик 5 ТГц, он отмечен как особенный: пик слабо зависит от температуры, пропадает в закритическом состоянии, не поддается описанию методами молекулярной динамики: “even polarizable models fail in reproducing this feature” [8]. Считается, что пик отражает динамику растяжения водородных связей, “H-bond stretching” [9].

Принципиально важной для нас является слабая чувствительность пика к изотоп-эффекту, т.е., замещению протонов более тяжелыми дейтонами [10]. Этот факт дает основание предположить, что с откликом на 5 ТГц осциллируют тяжелые частицы, а именно, атомы кислорода с нечетным числом протонов, т.е. ионы.

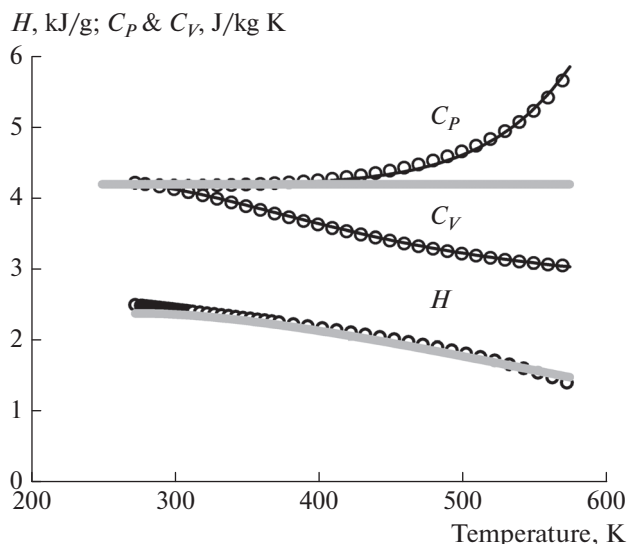


Рис. 2. Энтальпия испарения H и теплоемкость C_p и C_v жидкой воды в зависимости от температуры. Точки — эксперимент [12], толстые серые линии — расчет по электростатическим формулам (4) и (10), тонкие черные линии — подгонка по формулам 11а и 11б.

КОГЕЗИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ

На рис. 1 обращаем внимание на характерный молекулярный мотив в виде иона, окруженного нейтральными молекулами H_2O (4 таких образования находятся по углам рисунка). Вследствие теплового движения образования диффузным образом быстро перемещаются в объеме среды. На этом основании предполагаем, что дипольные молекулы H_2O в среднем постоянно находятся в поле притяжения ионов. Выражаем энергию этого притяжения формулой электростатического ион-дипольного взаимодействия E_{qp} [11]:

$$E_{qp} = qp / (4\pi\epsilon_0 \ell^2), \quad (2)$$

где $q = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл — элементарный заряд, $p = 6.14 \cdot 10^{-30}$ Кл · м — дипольный момент молекулы H_2O , $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф · м⁻¹ — диэлектрическая проницаемость вакуума, ℓ — расстояние между атомами кислорода ($3.5 \cdot 10^{-10}$ м при комнатной температуре). Рассчитанную по формуле (2) энергию сравниваем с экспериментальной энтальпией испарения воды из базы данных [12]. Обнаруживаем, что расчетная кривая в широком диапазоне температур ложится на экспериментальную зависимость — нижняя кривая на рис. 2. На этом основании заключаем, что ответственным за удержание молекул H_2O является ион-дипольное взаимодействие взаимопревращающихся ионов и молекул.

Найденную энергию $H = N_0 E_{qp}$ считаем способной в результате тепловых флуктуаций конвертироваться в кинетическую энергию составля-

ющих среду микрочастиц. В качестве механизма конвертации предполагаем колебание иона с частотой 5 ТГц в клетке из окружающих центрально-поляризованных молекул H_2O . Энергию колебаний выражаем классической формулой

$$U_{osc} = 3 / (2\kappa\delta^2), \quad (3)$$

где $\kappa = m\omega_0^2$ — константа упругости осциллятора, $m = 3 \cdot 10^{-26}$ кг — масса атома кислорода (молекулы и иона), $\omega_0 = 2\pi\nu_0$, где $\nu_0 = 5.3$ — частота осциллятора в ТГц, δ — амплитуда осцилляций.

Рассмотрение работы осциллятора осложняется тем, что центр колебаний в результате протонного обмена между ионами и молекулами H_2O (в результате перескока протонов с кислорода на кислород) диффузно перемещается [5]. За перемещением центра с задержкой следует поляризационная конфигурация нейтральных молекул H_2O . Перемещение конфигурации обеспечивает перераспределением протонов на окружающих ион молекулах H_2O . Описанный механизм, очевидно, сложный. Для продолжения рассмотрения принимаем два упрощения: 1) увеличиваем в формуле (3) число степеней свободы осциллятора от стандартных 3 до n ; под n понимаем число частиц, задействованных в работе осциллятора; 2) учитываем взаимопревращение молекул и ионов, а именно, распределяем энергию H , согласно принципу равномерного распределения энергии по степеням свободы, между осциллирующими ионами и находящимися в их поле дипольными молекулами H_2O .

На основании сказанного рассматриваем энергию H как сумму энергий осцилляторов и записываем ее в виде двух слагаемых:

$$H = N_0 qp / (4\pi\epsilon_0 \ell^2) = N_i [qp / (8\pi\epsilon_0 \delta^2) + n\kappa\delta^2 / 4], \quad (4)$$

где N_i — концентрация ионов такая, что $nN_i = N_0$.

Предположение 2) означает, что каждое из слагаемых, будучи удвоенным, равно полной энергии H . В таком предположении формула (2) образует систему из трех уравнений, решение которой дает выражения для δ , n и N_i :

$$\delta = 1 / \sqrt{qp / (2\pi\epsilon_0 \kappa)}. \quad (5)$$

$$n = qp / (2\pi\epsilon_0 \kappa \delta^4), \quad (6)$$

$$N_i = N_0 (\delta / \ell)^2. \quad (7)$$

Значения перечисленных величин для комнатной температуры приведены в таблице. Рис. 3 — графическая иллюстрация формулы (4).

Второе слагаемое в формуле (4)

$$Q = N_0 \kappa \delta^2 / 4 \quad (8)$$

по логике модели представляет собой энергию (5 ТГц)-осциллятора, отвечающего за накопление тепла. В таком качестве Q имеет равные по величине потенциальную $Q_{\text{П}}$ и кинетическую $Q_{\text{К}}$ составляющие. Последняя с учетом того, что константа упругости $\kappa = m(2\pi\nu_0)^2$, частота колебаний $\nu_0 = \nu/\delta$, и тепловая скорость частицы $\nu = (3k_B T/m)^{1/2}$ приводится к виду

$$Q_{\text{К}} = \alpha \pi^2 N_0 k_B T, \quad (9)$$

где α — безразмерный подгоночный коэффициент, который определим ниже. В рамках избранного подхода производная $Q_{\text{К}}$ по температуре представляет собой теплоемкость

$$C = (\alpha N_0 T)' k_B \pi^2, \quad (10)$$

где штрихом обозначено дифференцирование по T .

На рис. 2 две верхние кривые демонстрируют результат сравнения расчета по формуле (10) с экспериментом из базы данных [12]. В области комнатных температур теплоемкости жидкой воды при постоянном давлении C_p и постоянном объеме C_V одинаковы, и они точно передаются формулой (10) с коэффициентом α , близким к единице (0.935). При повышенных температурах экспериментальные C_p и C_V расходятся. Этот эффект в формуле (10) заключен в специфическом температурном поведении множителя $(\alpha N_0 T)'$. Формальная подгонка α к экспериментальным C_p и C_V дает

$$\alpha_p = 1.65 \times 10^4 / (4.4 \times 10^4 + (T - 247)^2) + 0.57, \quad (11a)$$

$$\alpha_V = 0.935 \cdot (1 + 10^{-28} T^{10}). \quad (11b)$$

Происхождению разницы C_p и C_V пока не исследуем, фокусируемся на совпадении расчета по (10) с экспериментом при комнатных температурах.

ОБСУЖДЕНИЕ

Рис. 2 демонстрирует факт, что усредненная по времени энергия ион-молекулярных взаимодействий в воде передается простой электростатической формулой (4). В результате взаимопревращения заряженных и дипольных частиц эта энергия в зависимости от расстояния между молекулами имеет выраженный минимум (рис. 3). Параметры минимума точно соответствуют параметрам жидкой воды — энтальпии испарения $H = 2.4 \cdot 10^3$ кДж · кг⁻¹

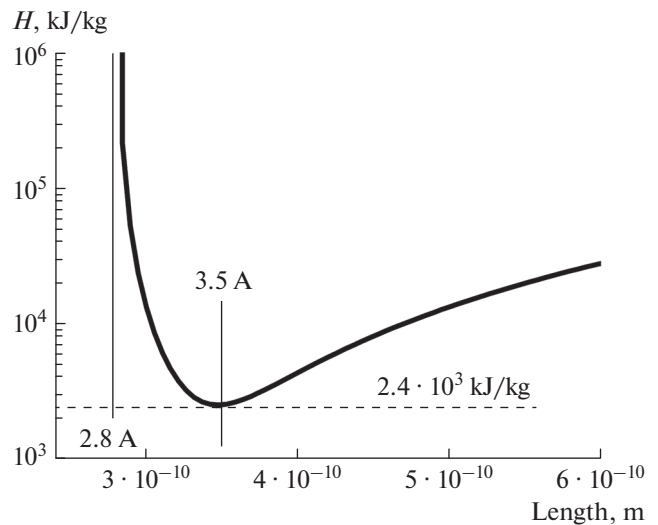


Рис. 3. Энергия связи ансамбля взаимопревращающихся заряженных и дипольных частиц в зависимости от расстояния между центрами частиц, рассчитанная по формуле (4). Положение минимума и значение энергии в минимуме с точностью до нескольких процентов соответствуют параметрам жидкой воды

и расстоянию между центрами молекул $\ell = 3.5 \cdot 10^{-10}$ м. В динамике картина выглядит так, что стремящиеся к разлету молекулы с дипольным моментом p удерживаются стягивающим их зарядом q на стационарном расстоянии ℓ .

Электростатическая модель (4) дает высокую концентрацию разделенных зарядов (ионов) $N_i \approx 1.5 \cdot 10^{27}$ м⁻³ при наивысшей плотности, именно ту, которую мы получали ранее при модельном описании диэлектрических характеристик воды [5]. При указанной концентрации ионы разделены расстоянием, которое составляет $L = 1 \pm 0.05$ нм. Это расстояние представляется принципиальным параметром модели, предопределяющим поведение воды в условиях пространственного структурирования воды (в пористых средах).

Взаимопревращения ионов и молекул происходят в результате протонного обмена при тепловых ион-молекулярных соударениях. Характерное время обмена определяется тепловой скоростью частицы $\nu = \sqrt{3kT/m_{\text{H}_2\text{O}}}$ и, соответственно, временем свободного пробега: $t = \lambda \nu = 0.7 \cdot 10^{-10} / (6.4 \cdot 10^2)$ с ≈ 0.1 пс. Если так, то процесс столкновительного

Таблица 1. Параметры модели для комнатной температуры. Входные: N_0 — общая концентрация частиц, κ — константа упругости 5 ТГц осциллятора. Выходные: N_i — концентрация ионов, ℓ — расстояние между центрами молекул, δ — межмолекулярный зазор, n — число частиц в составе осциллятора

N_0 , м ⁻³	κ , кг · с ⁻²	N_i , м ⁻³	ℓ , м	δ , м	n
$3.3 \cdot 10^{28}$	33	$1.4 \cdot 10^{27}$	$3.5 \cdot 10^{-10}$	$0.7 \cdot 10^{-10}$	24

перераспределения протонов на $n = 24$ молекулах вокруг иона занимает ~ 2.5 пс (время жизни заряда в гидратной клетке). Похожее время фигурирует в современных моделях, но имеет другой смысл, а именно, считается характерным временем разрыва–восстановления водородных связей, временем жизни водородной связи [3].

Накопление тепла в жидкой воде Q , согласно нашей модели, происходит энергетической накачкой (5 ТГц)-осциллятора. В процессе участвуют 24 молекулы H_2O , каждая из которых на время 2.5 пс в результате столкновений и протонного обмена становится ионом H_3O^+ или OH^- . Эффективность работы такого механизма в $\alpha\pi^2 \approx 3$ раза увеличена по сравнению со случаем классического гармонического осциллятора $E_{OSC} = 3kT$.

Существует подход к описанию свойств жидкостей с позиций физики твердого тела, трактующий теплоемкость жидкостей на языке фононов [13]. Рассмотренные в настоящей работе блуждающие (5 ТГц)-осцилляторы соответствуют этому подходу. Они придают воде макроупругость. Проблема представляется перспективной для теоретического анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что в рамках ион-молекулярной модели, предложенной нами ранее, связующим фактором молекул жидкой воды является кулоновское поле зарядов (протонов и протонных дырок), броуновским способом блуждающих по молекулам H_2O . Модель объясняет устойчивость воды как системы кислородных и водородных атомов конкуренцией двух процессов — теп-

лового разбегания молекул H_2O и сборки их кулоновским притяжением ионов.

В рамках модели накопление тепла жидкой водой осуществляется ионными осцилляторами с частотой 5 ТГц, представляющими собой группы из ~ 24 молекул H_2O , оббегаемых с временем локализации 2.5 пс стягивающим их зарядом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eisenberg D., Kauzman W.* The structure and properties of water. Oxford: Clarendon Press, 1969. 330 p.
2. *Маленков Г.Г.* // Журн. структ. хим. 2006. Т. 47. С. 5.
3. *Brini E., Fennell C.J., Fernandez-Serra M. et al.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. Art. № 12385.
4. *Henchman R.H.* // J. Phys. Cond. Matt. 2016. V. 28. Art. № 384001.
5. *Volkov A.A., Artemov V.G., Volkov A.A. jr., Sysoev N.N.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 248. P. 564.
6. *Kell G. S.* // J. Chem. Engin. Data. 1975. V. 20. № 1. P. 97.
7. *Frenkel J.* Kinetic theory of liquids. Oxford: Univ. Press, 1946. 485 p.
8. *Sega M., Schröder C.* // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. № 9. P. 1539.
9. *Shi L., Ni Y., Drews S.E.P., Skinner J.L.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. Art. № 084508.
10. *Zelmann H.R.* // J. Molec. Struct. 1995. V. 350. P. 95.
11. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Электродинамика сплошных сред. 2-е изд. М.: Наука, 1982. 621 с.
12. *Ривкин С.Л., Александров А.А.* Теплофизические свойства воды и водяного пара. М.: Энергия, 1980. 424 с.
13. *Bolmatov D., Brazhkin V. V., Trachenko K.* // Sci. Rep. 2012. V. 2. P. 421.